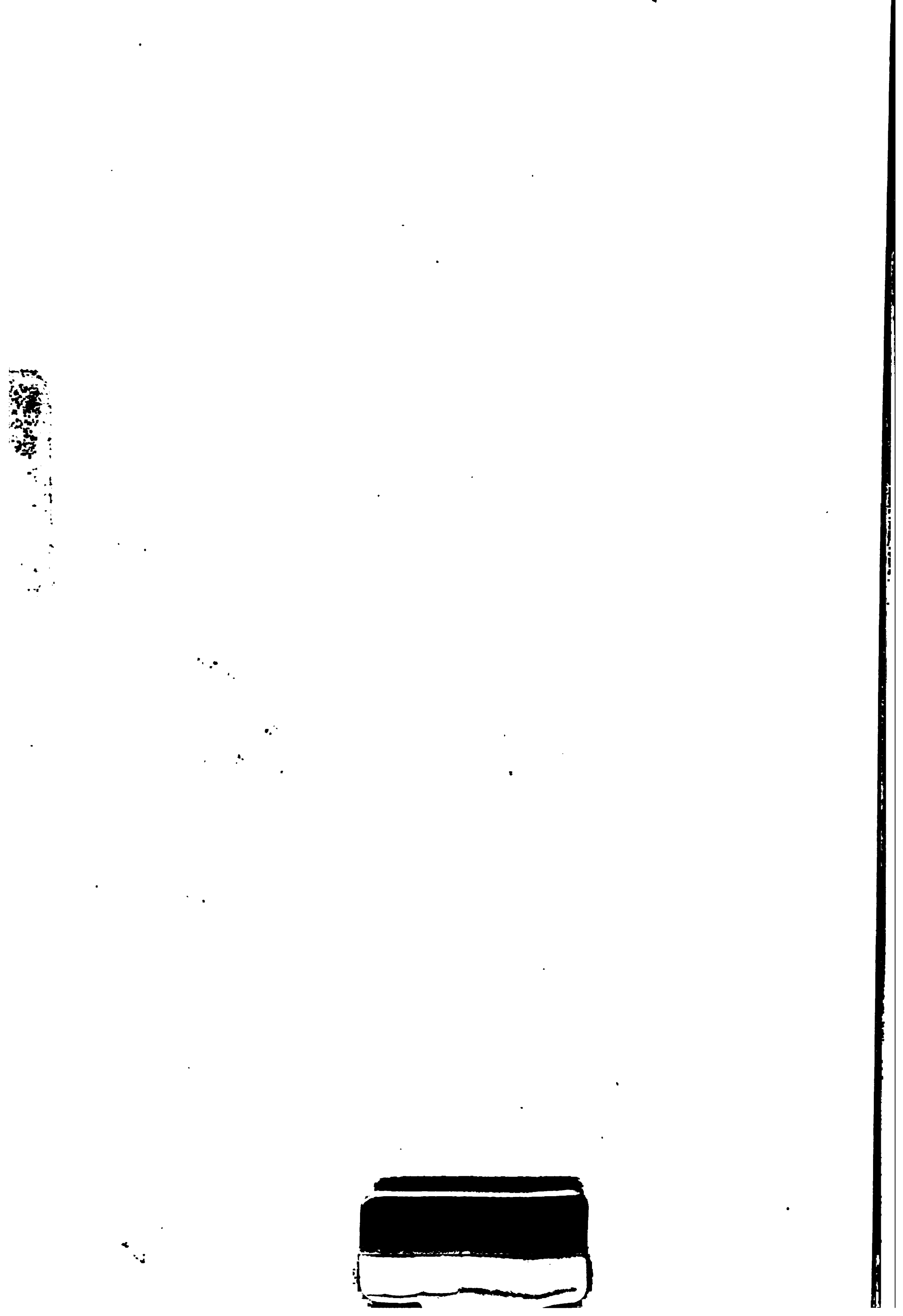
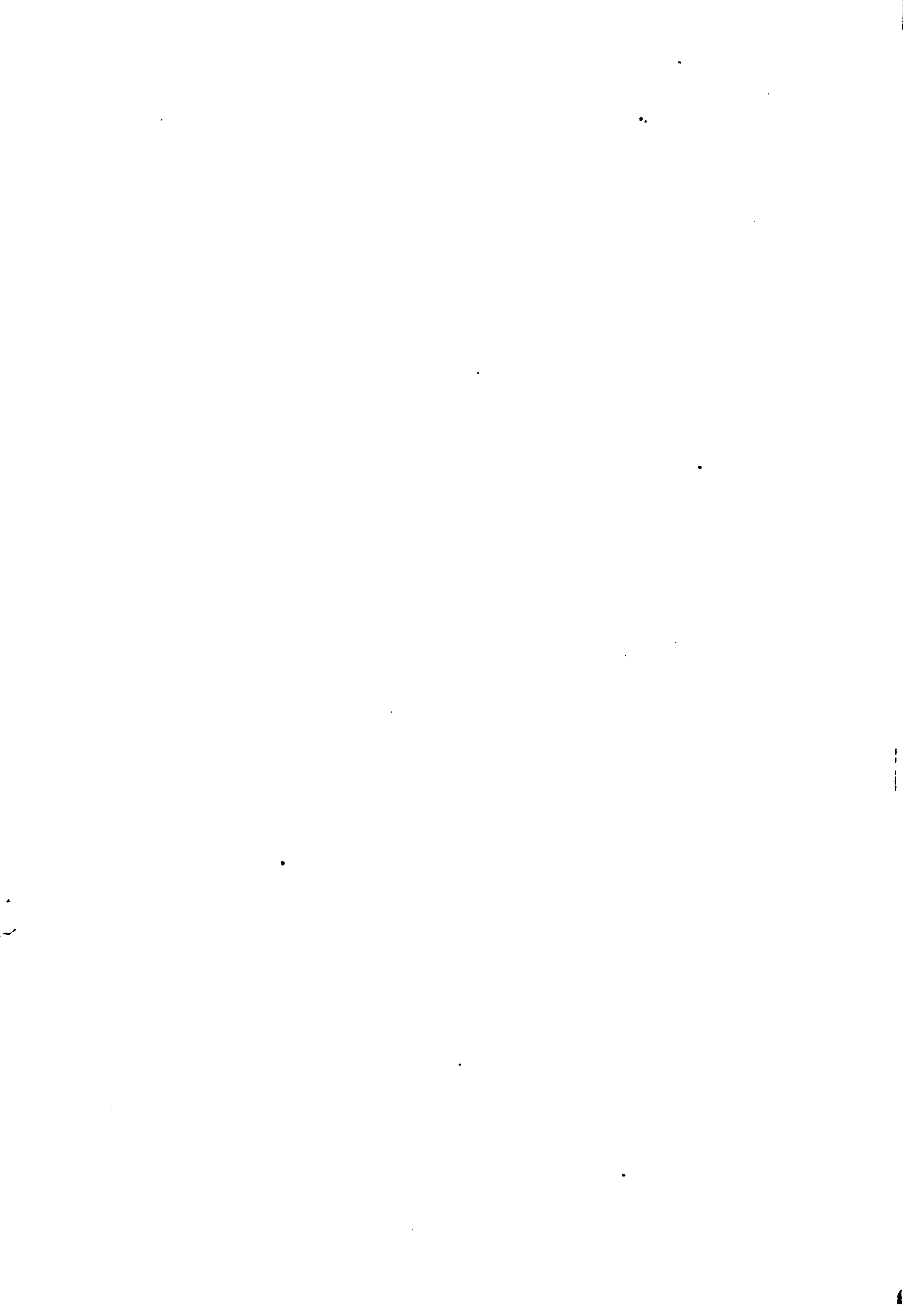








LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

VICTOR MEYER UND PAUL JACOBSON,
PROFESSOREN AN DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG.

IN ZWEI BÄNDEN.

ERSTER BAND.

ALLGEMEINER THEIL. — VERBINDUNGEN DER FETTREIHE.

MIT HOLZSTICHEN IM TEXT UND EINER TABELLE.



LEIPZIG
VERLAG VON VEIT & COMP.
1893.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

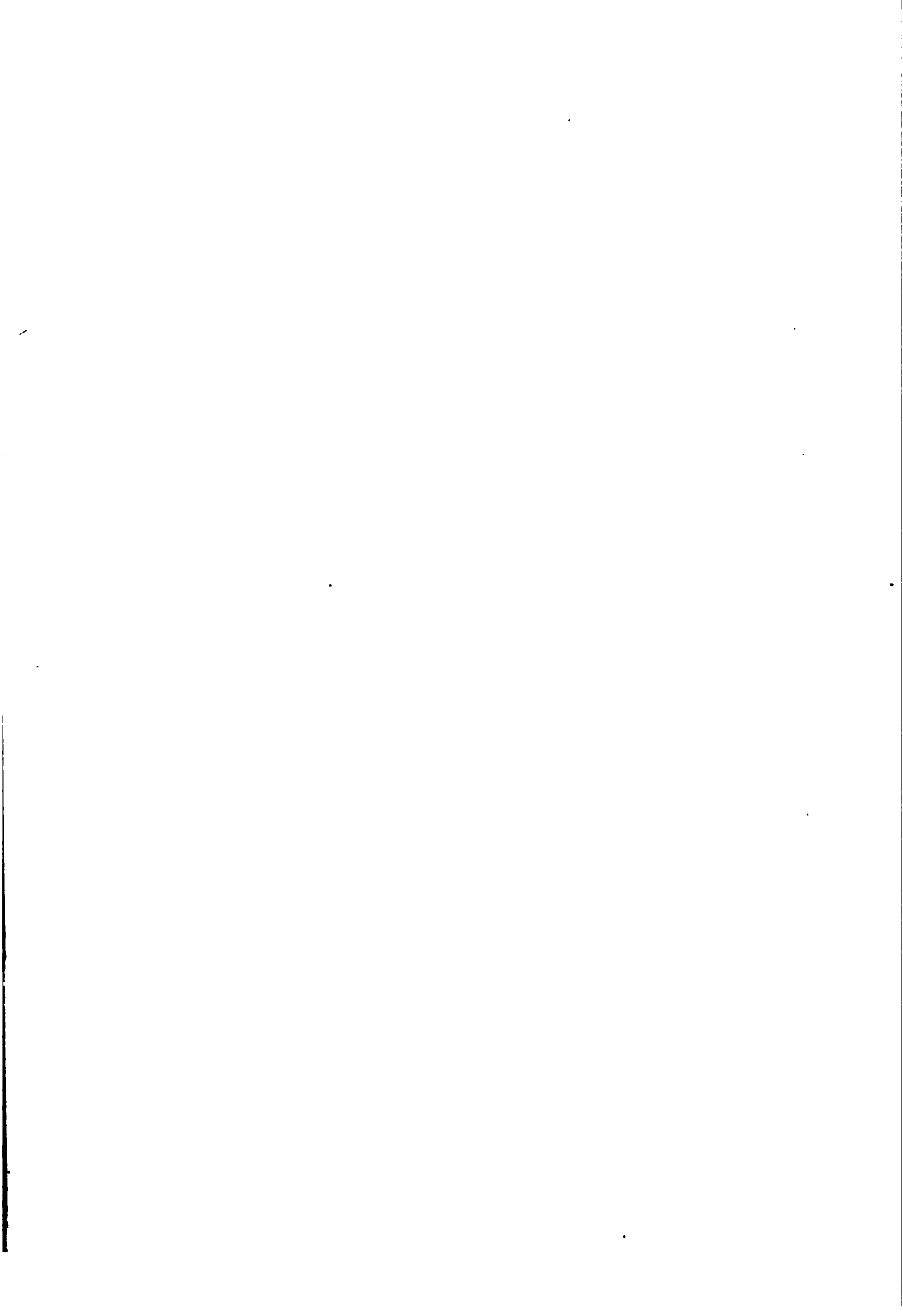
ADOLF VON BAEYER,

DEM MEISTER DER CHEMISCHEN FORSCHUNG,

IN VEREHRUNG UND DANKBARKEIT

ZUGEEIGNET

VON DEN VERFASSERN.



Vorwort.

Das Lehrbuch der organischen Chemie, dessen ersten Band wir hiermit der Oeffentlichkeit übergeben, macht nicht auf Vollständigkeit in dem Sinne Anspruch, dass jede einzelne bekannte Verbindung aufgeführt werden soll. Andererseits soll es sich von dem Lapidarstyl der kürzeren Compendien fernhalten, die das Wichtigste in kürzester Form bringen und wesentlich den Zweck verfolgen, den Studirenden als Hülfsmittel für das Nacharbeiten der Vorlesungen und für Repetitionen zu dienen. Es ist in erster Linie für die Lectüre bestimmt; der Leser soll durch eine ausführliche Darlegung des heutigen Standes der organischen Chemie mit dem bisher Erreichten vertraut gemacht und befähigt werden, der weiteren Entwickelung unserer Wissenschaft zu folgen.

Um die bei der Lectüre störende Beladung des Textes mit Zahlen zu vermeiden, sind die Glieder einer Gruppe, wo es irgend angeht, in Tabellen zusammengestellt, in denen man ihre Formeln, ihre wichtigsten physikalischen Constanten und Literaturnachweise findet. Auf möglichst vollständige Anführung der Originalliteratur ist besonderer Werth gelegt, um dem Leser die Möglichkeit zu bieten, die Angaben des Buches zu prüfen und zu ergänzen.

Da unser Buch die Einführung in die chemische Forschung unserer Tage bezweckt, so mussten auch die neuesten Anschauungen weitgehende Berücksichtigung finden. Die stereochemische Theorie ist daher überall, wo sich Gelegenheit bot, für die Erklärung der Beobachtungen herangezogen; ihre Consequenzen für die einzelnen Fälle sind ausführlich entwickelt und an dem Thatsachenmaterial geprüft. Wir hoffen, dass diese *systematische* Anwendung der neuen Lehre, die hier wohl für ein ausführliches Lehrbuch zum ersten Mal durchgeführt wird, ihr neue Freunde erwerben wird. Aber wir sind andererseits auch bemüht gewesen, den Bedenken, die von gegnerischer Seite geäussert sind, ihr Recht zu lassen und den Leser zu eigener Kritik anzuregen.

Die Verbindungen, welche für das praktische Leben Bedeutung erlangt haben, sind besonders hervorgehoben; ihre Gewinnung und ihre Verwendung sind so eingehend beschrieben, wie es uns für ein allgemeines, nicht speciell technisches Lehrbuch angängig erschien. Um in dieser Beziehung nichts Veraltetes zu bringen, haben wir fast alle auf

die chemische Industrie bezüglichen Abschnitte Fachgenossen aus der Technik zur Revision vorgelegt. Wir sind diesen Herren für die Bereitwilligkeit, mit der sie die Durchsicht übernahmen, für manche Berichtigung und für werthvolle Zusätze zu grossem Dank verpflichtet.

Auch die Hülfe unserer Collegen im Lehrfach haben wir zuweilen in Anspruch genommen und uns in Einzelheiten — namentlich für Fragen aus den Grenzgebieten, die unserem eigenen Arbeitsfelde ferner liegen, — Rath von ihnen erbeten.

In dieser Weise sind wir von den Herren:

K. Auwers (Heidelberg), A. v. Baeyer (München), E. Bamberger (Zürich), A. Bannow (Berlin), H. Byk (Berlin), H. Caro (Mannheim), L. Gattermann (Heidelberg), C. Glaser (Ludwigshafen), P. W. Hofmann (Ludwigshafen), A. Horstmann (Heidelberg), B. Jaffé (Berlin), L. Koch (Heidelberg), W. Kuehne (Heidelberg), H. Kunheim (Berlin), J. Lichtenberger (Andernach), E. v. Lippmann (Halle), W. v. Schröder (Heidelberg), R. Theodor (Bingen), H. Trommsdorf (Heidelberg), E. Wülfing (Tübingen), G. Zimmermann (Martinikenfelde bei Berlin)

unterstützt worden. Allen diesen Herren danken wir an dieser Stelle nochmals für die uns ertheilten Rathschläge und Auskünfte.

Die Literatur haben wir möglichst bis zur Zeit der Drucklegung der einzelnen Bogen berücksichtigt. Die ersten einundzwanzig Bogen (S. 1—336) sind in der Zeit vom August 1890 bis October 1890, der zweiundzwanzigste bis sechsunddreissigste Bogen (S. 337—576) ist vom Mai 1891 bis August 1891, der Schluss (von S. 577 ab) vom October 1892 bis Mai 1893 gedruckt worden.

Die von dem Genfer Congress 1892 gefassten Beschlüsse über die Reform der Nomenclatur sind in einem Anhang besprochen. Ihre Durchführung im Texte war nicht möglich, da ein grosser Theil unseres Buches bereits vor dem Genfer Congress erschienen war, und da die bisher vereinbarten Regeln überhaupt noch längst nicht für die Benennung aller Verbindungen ausreichen.

Für alle Berichtigungen und Ausstellungen, die uns aus unserem Leserkreise zugehen, werden wir dankbar sein.

Heidelberg, im Mai 1893.

Victor Meyer.
Paul Jacobson.

Inhalt.

Allgemeiner Theil.

Specieller Theil.

Erstes Buch. Die Verbindungen der Fettreihe.

A. Die Grenzkohlenwasserstoffe und ihre einwerthigen Abkömmlinge.

B. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und ihre einwerthigen Abkömmlinge.

C. Die mehrwerthigen Verbindungen.

D. Cyanverbindungen und Kohlensäurederivate.

Anhang.

Die neueren Vorschläge zur Reform der chemischen Nomenclatur.

Tabellenverzeichniss.

Verzeichniss der für die Literaturnachweise benutzten Abkürzungen.

Ann.:	JUSTUS LIEBIG's Annalen der Chemie.
Ann. ch.:	Annales de chimie et de physique.
Arch. f. Pharm.:	Archiv der Pharmacie.
Ber.:	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Berz. Jb.:	Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften (später „über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie") von JACOB BERZELIUS.
Bull.:	Bulletin de la société chimique de Paris.
Chem. Ind.:	Die chemische Industrie.
Chem. News:	Chemical News.
Cöthener Chem. Ztg.:	Chemiker-Zeitung, Cöthen.
Compt. rend.:	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. Paris.
J. pr.:	Journal für praktische Chemie.
Jb.:	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.
Journ. Soc.:	Journal of the chemical Society. London.
Monatsh.:	Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften. Wien.
Pogg.:	POGGENDORF's Annalen der Physik und Chemie.
Rec. trav. chim.:	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Ztschr. Chem.:	Zeitschrift für Chemie (seit 1871 nicht mehr erscheinend).
Ztschr. f. anal. Chem.:	Zeitschrift für analytische Chemie.
Ztschr. f. angew. Chem.:	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Ztschr. f. physik. Chem.:	Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre.
Ztschr. f. physiol. Chem.:	Zeitschrift für physiologische Chemie.

Einleitung.

Die Gründe der Scheidung zwischen anorganischer und organischer Chemie. — Inhalt, Aufgaben und Ziele der organischen Chemie.

Noch in den ersten Decennien unseres Jahrhunderts stellte man die chemischen Verbindungen, welche die Natur ausschliesslich im pflanzlichen oder thierischen Organismus erzeugt, als eine besondere scharf zu unterscheidende Gruppe jenen Verbindungen gegenüber, welche sie als Mineralien darbietet, oder welche aus diesen Mineralien durch im Laboratorium ausführbare Umwandlungen hervorgehen. Zwar hatte man schon erkannt, dass in den vegetabilischen und animalischen Substanzen keine anderen Grundstoffe sich finden, wie sie sich an dem Aufbau der mineralischen Stoffe betheiligen; doch war es noch in keinem Falle gelungen, eine jener Substanzen aus mineralischen Stoffen herzustellen. Und daher glaubte man, dass für das Zustandekommen dieser „organischen“ Verbindungen gewisse Bedingungen nothwendig wären, deren Herbeiführung der Mensch nicht in seine Gewalt bekommen könne. Eine besondere „Lebenskraft“ sollte es nach BERZELIUS sein, welche ihre Entstehung in den belebten Wesen bewirkt; wohl könne man eine solche Verbindung, nachdem sie einmal im Organismus gebildet und von den begleitenden Stoffen durch die Hülfsmittel des Chemikers getrennt ist, auf künstlichem Wege in andere umwandeln, die sich vielleicht auch im Organismus finden. Allein sie aus den Elementen aufzubauen, das sei das Vorrecht jener geheimnissvollen Kraft, über welche zu gebieten dem Menschen versagt sei.

Wie in jener Zeit, so theilen wir auch heute noch die Chemie in unorganische und organische Chemie ein und unterscheiden unorganische von organischen Verbindungen. Doch sind die Gründe, welche uns zu dieser Eintheilung bestimmen, heute ganz anderer Art wie damals. Der Glaube an jene Lebenskraft ist längst durch das Experiment beseitigt. Seit WÖHLER 1828 zum ersten Male die künstliche Darstellung eines thierischen Stoffes — des Harnstoffs — aus mineralischen Substanzen gelang, sind ähnliche Erfolge in grosser Zahl erzielt worden. Die Pflanzensäuren, die Fette, viele der complicirtesten Pflanzenfarbstoffe, die Harnsäure, Zuckerarten, Pflanzenbasen u. s. w. hat man auf künstlichem Wege herzustellen gelernt; und jedes Jahr bringt neue Synthesen solcher Stoffe,

deren alleinige Erzeugerin bisher die Natur war. Freilich sind wir noch weit davon entfernt, alle Verbindungen des pflanzlichen und thierischen Organismus synthetisch herstellen zu können; aber wir haben keinen Grund, daran zu zweifeln, dass, was schon in so vielen Fällen gelungen ist, nicht auch in allen Fällen gelingen könnte. Wir sind heute zu der Ueberzeugung berechtigt, dass die chemischen Verbindungen des Pflanzen- und Thierreichs ebenso wie diejenigen des Mineralreichs und diejenigen, welche aus den von der Natur gebotenen Stoffen durch künstliche Processe gewonnen werden, in Bezug auf ihr Entstehen und ihre Umwandlungen denselben Gesetzen unterworfen sind, — dass es dieselben Kräfte sind, welche die Elementaratome zu ihren Molecülen zusammenfügen.

Nachdem durch die zahlreichen Synthesen von Pflanzen- und Thiersubstanzen die Definition der organischen Verbindungen als solcher, welche unter dem Einfluss der Lebenskraft gebildet werden, unhaltbar geworden war, hat man sich längere Zeit mit wenig Erfolg bemüht, auf anderer Grundlage den Unterschied zwischen anorganischen und organischen Verbindungen zu präcisiren. Ausgehend von der Thatsache, dass alle organischen Substanzen Kohlenstoff enthalten, hat man sich endlich entschlossen, in dem Kohlenstoffgehalt das einzige Merkmal einer organischen Verbindung zu sehen. Die heutige organische Chemie ist eine Chemie der Kohlenstoffverbindungen; die grosse Mehrzahl dieser sogenannten organischen Verbindungen ist lediglich im Laboratorium erzeugt, niemals im Organismus aufgefunden worden und dürfte wohl überhaupt nicht in der Natur vorkommen. Ausser dem Kohlenstoff finden wir in den organischen Verbindungen als besonders häufig vorkommende Elemente Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff; aber auch alle übrigen Elemente können sich an dem Aufbau der Molecüle organischer Stoffe betheiligen. Wesentliches Erforderniss für die Zugehörigkeit einer Verbindung zur organischen Chemie ist allein ihr Kohlenstoffgehalt. Die organische Chemie umfasst alle Verbindungen dieses Elementes; nur einige der einfachsten — das Kohlenoxyd, die Kohlensäure und ihre Salze — pflegt man aus Zweckmässigkeitsgründen schon in der anorganischen Chemie abzuhandeln.

Was sind die Gründe, die uns bestimmen, die Verbindungen dieses einen Elementes allein als einen besonderen Theil der Chemie zu behandeln?

Es ist dies zunächst durch ihre ausserordentlich grosse Zahl geboten. Keines der übrigen Elemente ist mit einer so erstaunlichen Verbindungsfähigkeit begabt wie der Kohlenstoff. Während wir z. B. von allen übrigen Elementen nur eine oder höchstens zwei Verbindungen mit Wasserstoff kennen, sind Hunderte von Verbindungen zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff aufgefunden worden. Die Gesammtzahl der Kohlenstoffverbindungen ist grösser als die Anzahl der Verbindungen aller übrigen Elemente mit einander.

Hierzu kommt, dass die Kohlenstoffverbindungen gegenüber den Verbindungen der anderen Elemente ein eigenartiges Verhalten und besonders eine weit geringere Beständigkeit zeigen. Viele der anorganischen Substanzen vertragen ohne Veränderung ihrer chemischen Natur die höchsten Temperaturen, welche wir erzeugen können; unter den organischen Substanzen kommt eine solche Beständigkeit nur einer ganz geringen Zahl zu; mit wenigen Ausnahmen werden sie durch hohe Hitzegrade zerstört. Auch gegen Luft und Licht sind viele organische Verbindungen in einer Weise empfindlich, wie wir es bei anorganischen nur selten finden. Alle diese Umstände bedingen eine besondere Technik für das Manipuliren mit organischen Verbindungen und machen es unbedingt erforderlich, dass der praktische Unterricht in der anorganischen und organischen Chemie gesondert ertheilt wird.

Endlich stellt die Erörterung der Kohlenstoffverbindungen ganz andere theoretische Aufgaben, wie die Behandlung der anorganischen Verbindungen. Bei einer anorganischen Substanz genügt in der Regel zur Erklärung ihrer Verschiedenheit von allen anderen Stoffen die Angabe ihrer molecularen Zusammensetzung, soweit dieselbe durch die Anzahl und Art der zu einem Molecül zusammentretenden Elementaratome bedingt ist. Ist z. B. für die Schwefelsäure erkannt, dass ihr Molecül aus 2 Atomen Wasserstoff, 1 Atom Schwefel und 4 Atomen Sauerstoff besteht, so können wir uns zunächst mit diesem Befund begnügen; denn wir kennen keine zweite Verbindung, welcher gleichfalls eine durch die Formel H_2SO_4 ausdrückbare Zusammensetzung zukommt. Aber für eine organische Verbindung ist mit der Erkenntniss ihrer „empirischen" Zusammensetzung viel weniger geleistet. Der Aethylalkohol z. B. besitzt die Zusammensetzung C_2H_6O; dieser Befund genügt indessen nicht, um zu erklären, warum der Aethylalkohol ein besonderes chemisches Individuum mit bestimmten charakteristischen Eigenschaften ist; denn wir kennen eine zweite Verbindung: den Dimethyläther, welche ganz andere Eigenschaften besitzt, während ihr Molecül genau dieselben Elementaratome in derselben Anzahl — 2 Kohlenstoffatome, 6 Wasserstoffatome und 1 Sauerstoffatom — enthält.

Diese in der anorganischen Chemie selten beobachtete[1] Erscheinung, dass Verbindungen von gleicher Zusammensetzung ganz verschiedene

[1] Freilich bietet auch die anorganische Chemie Beispiele dafür, dass Substanzen von derselben procentischen Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften besitzen. Aber in der Mehrzahl dieser Fälle sind wir erstens nicht sicher, dass diese Substanzen auch dieselbe Moleculargrösse besitzen, und dann ist die Verschiedenheit der Eigenschaften meist eine weit geringere, als bei isomeren organischen Substanzen. Kalkspath und Arragonit z. B. haben ja beide die Zusammensetzung $CaCO_3$; aber wir kennen nicht ihre Moleculargrösse: Kalkspath könnte die Molecularformel $(CaCO_3)_x$, Arragonit $(CaCO_3)_y$ besitzen. Zudem erstreckt sich ihre Verschiedenheit nur auf die Krystallform und physikalische Constanten; chemisch sind sie identisch, denn sie liefern in allen Reactionen die gleichen Umwandlungsprodukte. Selbst wenn also für beide

Eigenschaften zeigen, bezeichnet man als Isomerie (abgeleitet von ἴσος gleich und μέρος Theil). Man begegnet ihr in der organischen Chemie auf Schritt und Tritt; dem Beispiel von der Isomerie des Aethylalkohols und Dimethyläthers könnten wir beliebig viele andere anreihen, in welchen die Zahl der mit einander isomeren Substanzen eine noch weit grössere ist. (So waren z. B. bis zum Jahre 1884 nicht weniger als 55 verschiedene Substanzen von der Zusammensetzung $C_9H_{10}O_3$ aufgefunden.) Diese Erscheinung zeigt uns, dass die Anzahl und Art der Elementaratome, welche zu einem Molecül zusammentreten, nicht allein bestimmend ist für die Beschaffenheit des Stoffes, der aus diesen Molecülen besteht. Wenn Verbindungen, deren Molecüle in Bezug auf Art und Zahl der Elementaratome keine Unterschiede zeigen, trotzdem ganz verschiedene Eigenschaften besitzen, so kann dies nur darin seine Erklärung finden, dass eben dieselben Atome in verschiedener Weise mit einander zusammentreten können. Wir entnehmen daraus, dass die Atome innerhalb des Molecüls nicht in regellosen Bahnen sich durch einander bewegen können, sondern dass sie vielmehr in jedem einzelnen Molecül in gewissen festen Beziehungen zu einander stehen müssen.

Diese in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen so verbreitete Erscheinung der Isomerie fordert uns daher auf, in die Zusammensetzung der Molecüle tiefer einzudringen, als dies durch das Studium der anorganischen Verbindungen geboten war. Wollen wir die Isomerie in den einzelnen Fällen erklären, so erwächst uns die Aufgabe, für jede Verbindung ausser ihrer „empirischen“ Zusammensetzung auch die „rationelle“ zu erforschen: d. h. die Ordnung der Atome innerhalb des Molecüls zu bestimmen, die Functionen der einzelnen Atome und die Beziehungen aufzusuchen, welche sie zu anderen Atomen desselben Molecüls haben. Dies ist der Gegenstand der Structurlehre oder Constitutionslehre, welche sich an dem Studium der organischen Verbindungen entwickelt hat und zu hoher Durchbildung gelangt ist. Nachdem einmal die Principien dieser Lehre in der organischen Chemie sich so fruchtbringend erwiesen haben, hat man natürlich auch versucht, dieselben auf die anorganischen Verbindungen aus-

---

Substanzen dieselbe Moleculargrösse zugegeben wird, so könnten wir ihre Verschiedenheit auch dadurch erklären, dass im Kalkspath die Molecüle sich anders an einander lagern wie im Arragonit, während jedes einzelne Molecül für sich im Kalkspath sowohl wie im Arragonit von gleicher Beschaffenheit ist. Eine solche Erklärung wäre für die Isomerie der organischen Verbindungen ganz unzureichend; denn bei diesen erstreckt sich die Verschiedenheit nicht nur auf die physikalischen Eigenschaften, sondern auf das gesammte chemische Verhalten. Aethylalkohol und Dimethyläther haben nichts mehr mit einander gemein, sie lassen sich nicht durch einfache Reactionen in einander überführen, sie liefern in allen Reactionen völlig verschiedene Umsetzungsprodukte. Eine solche wirkliche Isomerie finden wir bei anorganischen Verbindungen äusserst selten (salpetrigsaures Hydroxylamin und salpetersaures Ammoniak (beide $N_2H_4O_3$), vielleicht auch Disthen und Andalusit (Al_2SiO_5) sind Beispiele dafür.)

zudehnen, und ist auch zur Erörterung der rationellen Zusammensetzung anorganischer Verbindungen übergegangen. Allein diese Betrachtungen, welche übrigens für die meisten anorganischen Verbindungen noch zu wenig zuverlässigen Resultaten geführt haben, stehen in der anorganischen Chemie nicht so im Vordergrunde wie in der organischen Chemie, wo sie ein unentbehrliches Hülfsmittel zum Verständniss der einzelnen Verbindungen bilden.

Anorganische und organische Verbindungen weisen demnach in keiner Beziehung principielle Unterschiede von einander auf; allein die grosse Zahl der Kohlenstoffverbindungen und die eigenartige Methode, welche ihre experimentelle und theoretische Behandlung verlangt, lassen es zweckmässig erscheinen, die Kohlenstoffverbindungen in einem besonderen Theile der Chemie abzuhandeln, welchen wir „organische Chemie“ nennen.

Die Aufgabe der organischen Chemie ist es demnach, die Natur der Verbindungen des Kohlenstoffs zu erkennen. Dazu gehört für jede derselben die Angabe der empirischen und rationellen Zusammensetzung, die Angabe ihrer wichtigsten physikalischen Eigenschaften und die Erforschung ihrer chemischen „Vergangenheit und Zukunft“.[1] Denn die Chemie hat ja eine Substanz nicht nur in dem Augenblick zu schildern, wo sie ist, sondern ebenso in dem Augenblick, wo sie wird oder zu sein aufhört. Die Bildungsweisen und die Umwandlungen einer Substanz, die Darstellung ihrer Beziehungen zu anderen Substanzen bilden den wesentlichsten Theil ihrer chemischen Charakteristik.

In dieser Arbeitsrichtung bieten sich für den Fortschritt der organischen Chemie noch so viele Aufgaben, dass die Aufstellung neuer Ziele noch nicht nothwendig erscheint. Noch bringt jedes Jahr die Auffindung von Verbindungsgruppen, an welchen wir neue und interessante chemische Charakterzüge beobachten, und deren einzelne Glieder sich oft für die praktischen Zwecke des Lebens so brauchbar erweisen, dass ihre Darstellung in grossem Massstab in Angriff genommen wird und zu mehr oder weniger eingreifenden Veränderungen des wirthschaftlichen Lebens führt. Unerwartete Isomerie-Erscheinungen werden beobachtet, welche zur Erweiterung oder theilweisen Neugestaltung der theoretischen Grundlagen auffordern. Von den in der Natur vorkommenden organischen Stoffen sind noch ganze Gruppen ihrer Constitution nach unaufgeklärt. Erst in den letzten Jahren hat die chemische Forschung begonnen, über die grosse und wichtige Klasse der Pflanzenbasen (Alkaloide) einiges Licht zu verbreiten. Die wichtigsten Stoffe des Pflanzen- und Thierkörpers — die Eiweisssubstanzen — sind noch in ein fast vollständiges Dunkel gehüllt und harren noch der Aufklärung ihrer Constitution.

[1] Kekulé, organ. Chem. p. 3.

Dass wir in die chemische Bauart auch dieser complicirtesten organischen Verbindungen, welche die Natur uns bietet, einst eindringen werden, ja dass es uns einmal gelingen wird, diese wichtigsten Träger der Lebensfunctionen künstlich zu erzeugen, das zu hoffen sind wir vollauf berechtigt auf Grund der Erfolge, welche wir bisher — von einfachen Problemen zu immer verwickelteren aufsteigend — schon errungen haben. Aber zwischen einer organischen Verbindung, deren Gegenwart für das Zustandekommen der Lebenserscheinungen unentbehrlich ist, und dem unbedeutendsten organisirten Gebilde, das schon alle Erscheinungen des Lebens zeigt, ist noch eine so ungeheure Kluft, dass wir heute kaum ahnen können, mit welchen Mitteln sie zu überbrücken ist. Unsere heutigen Hülfsmittel versagen an der Grenze zwischen todter und lebender Substanz. Wir können mit Zuversicht an die Aufgabe gehen, die complicirtesten organischen Molecüle aufzubauen; aber die Erzeugung auch nur der einfachsten Zelle, in welcher diese Molecüle sich an jener wunderbaren zweckbewussten Thätigkeit betheiligen, die wir Leben nennen, — das ist ein Problem, dessen Lösbarkeit zu behaupten wir gegenwärtig nicht wagen dürfen.

Mit den „organisirten“ Körpern beschäftigt sich die organische Chemie zur Zeit nur insoweit, als sich aus denselben bestimmte einheitliche Verbindungen isoliren lassen. Das Verhalten der chemischen Verbindungen im lebenden Organismus und die Bedeutung der chemischen Vorgänge für den Lebensprocess ist Gegenstand einer besonderen Disciplin: der physiologischen Chemie.

Allgemeiner Theil.

Erstes Kapitel.

Die Ermittelung der empirischen Zusammensetzung von organischen Verbindungen.

(Qualitative und quantitative Elementaranalyse. — Berechnung des Atomverhältnisses. — Bestimmung der Moleculargrösse.)

Zur Ermittelung der chemischen Zusammensetzung einer Verbindung bedarf es der Beantwortung folgender Fragen:

1. Aus welchen Elementen besteht die Verbindung?
2. In welchem Atomverhältniss sind die Elemente mit einander vereinigt?
3. Wie gross ist die Anzahl der in einem Molecül der Verbindung enthaltenen Elementaratome?
4. In welcher Anordnung gruppiren sich die Elementaratome zu dem Molecül der Verbindung?

Die Beantwortung der ersten Frage geschieht durch die qualitative Analyse. Die zweite Frage wird durch die quantitative Analyse erledigt, welche das Gewichtsverhältniss feststellt, nach welchem die einzelnen Elemente mit einander verbunden sind; aus diesem Gewichtsverhältniss lässt sich auf Grund der Kenntniss des Atomgewichts der betreffenden Elemente das Atomverhältniss durch einfache Rechnungen ableiten. Die in der dritten Frage enthaltene Aufgabe wird durch die Bestimmung des Moleculargewichts gelöst. Die Beantwortung dieser drei ersten Fragen genügt zur Kenntniss der empirischen Zusammensetzung einer Verbindung. Die Methoden, nach welchen dieselben für organische Verbindungen ihre Erledigung finden, bilden den Gegenstand des folgenden Kapitels.

I. Qualitative Analyse.

Die qualitative Analyse organischer Verbindungen besteht aus einer Reihe sehr einfacher Prüfungen.

Den **Kohlenstoffgehalt** kann man mit voller Sicherheit nachweisen, indem man die zu prüfende Substanz mit Kupferoxyd gemischt in einem

Röhrchen erhitzt; der Sauerstoff des Kupferoxyds oxydirt den Kohlenstoff zu Kohlensäure, welche gasförmig entweicht und durch Einleiten in Kalk- oder Barytwasser erkannt wird. Doch wird man nur selten in die Lage kommen, diese Probe anstellen zu müssen, da sich in den meisten Fällen der Kohlenstoffgehalt schon beim Erhitzen einer Substanzprobe auf dem Platinblech durch Verkohlung oder durch das Auftreten einer russenden Flamme kundgiebt.

Bei Anstellung der eben erwähnten Kupferoxyd-Probe giebt sich der **Wasserstoffgehalt** durch die Bildung von Wassertröpfchen zu erkennen.

Unter den stickstoffhaltigen organischen Verbindungen geben manche den **Stickstoff** beim Erhitzen mit Natronkalk in Form von Ammoniak ab; man kann demnach in solchen Substanzen den Stickstoff nachweisen, indem man sie in einem Röhrchen mit Natronkalk erhitzt und die Ammoniak-Entwicklung entweder durch den Geruch oder die Schwärzung eines mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung getränkten Streifchen Filtrirpapiers feststellt. Das Ausbleiben von Ammoniak bei dieser Probe beweist indessen nicht die Abwesenheit von Stickstoff, da viele Verbindungen — wie z. B. zahlreiche Nitrokörper — ihren Stickstoff dabei nicht als Ammoniak entweichen lassen. Sicherer ist es daher, sich der folgenden Probe zu bedienen, welche darauf beruht, dass aus Verbindungen, die Kohlenstoff und Stickstoff zugleich enthalten, beim Erhitzen mit metallischem Kalium (oder auch Natrium) Cyanalkali (KCN resp. NaCN) entsteht (Lassaigne). Man erhitzt die zu prüfende Substanz mit einem Stückchen Kalium in einem Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glase, wobei in der Regel eine schwache Verpuffung eintritt; hat man es mit leicht flüchtigen Verbindungen zu thun, welche zunächst ohne Zersetzung von dem Alkalimetall abdestilliren, so muss man durch Anwendung eines langen Röhrchens dafür sorgen, dass die an den kälteren Theilen sich condensirende Substanz immer wieder auf das erhitzte Alkalimetall zurückfliesst, bis eine vollständige Zerstörung eingetreten ist. Der Glührückstand wird in Wasser eingetragen, und die wässrige Lösung, welche das gebildete Cyanid in Gegenwart von überschüssigem Alkali enthält, wird nun nach Zusatz weniger Tropfen Eisenoxydul-Oxydlösung mit den hierbei ausfallenden Oxyden des Eisens 1 bis 2 Minuten gekocht; es bildet sich Ferrocyanalkali; säuert man nun mit Salzsäure an, so wird Eisenoxydul und Eisenoxyd gelöst, und es entsteht durch Wechselwirkung zwischen Ferrocyanwasserstoff und Eisenchlorid ein Niederschlag von Berlinerblau. Man hüte sich hierbei, mit einem Ueberschuss concentrirter Salzsäure anzusäuern, da kleine Mengen von Berlinerblau in starker Salzsäure sich vollkommen unter Verschwinden der blauen Farbe auflösen. Bei Gegenwart von sehr geringen Stickstoffmengen ist der blaue Niederschlag als solcher nicht sofort sichtbar; er giebt sich zunächst nur durch eine grüne Färbung der Lösung zu erkennen; lässt man dann die Probe einige Zeit ruhig stehen, so sammelt sich der blaue Niederschlag am

Boden an. Bei Abwesenheit von Stickstoff erhält man eine rein gelbe Lösung. — Allein auch diese Probe kann zuweilen den Stickstoffgehalt einer Verbindung unentdeckt lassen.[1] Schwefelreiche Substanzen zeigen die Berlinerblau-Reaction nur dann, wenn man eine verhältnissmässig grosse Menge Alkalimetall angewendet hat. Solche Substanzen, welche ihren Stickstoff schon bei niedrigen Temperaturen vollständig entweichen lassen (Diazoverbindungen), zeigen die Reaction überhaupt nicht; denn der Stickstoff ist schon verjagt, ehe die Reactionsmasse die für die Bildung von Cyanmetall erforderliche Temperatur erreicht. In solchen Fällen bleibt nichts anderes übrig, als die Substanz in der später bei der quantitativen Stickstoffbestimmung näher zu beschreibenden Weise mit Kupferoxyd in einer mit Kohlensäure gefüllten Röhre zu verbrennen, die entweichenden Gase, nachdem sie eine glühende Kupferspirale passirt haben, durch Kalilauge zu leiten und zu prüfen, ob sie einen durch Kalilauge nicht absorbirbaren Antheil (Stickstoff) enthalten.

Die **Halogene** (Chlor, Brom und Jod) werden nur in wenigen Fällen aus organischen Verbindungen durch Kochen mit Silbernitrat als Halogensilber abgeschieden. Um sie sicher nachzuweisen, muss man durch Glühen mit chemisch reinem Kalk die organische Substanz vollständig zerstören; das Halogen bleibt dann an Calcium gebunden zurück und kann nach dem Lösen in Salpetersäure durch Fällung mit Silbernitrat erkannt werden. Stickstofffreie Substanzen kann man auch durch Erhitzen mit Natrium, Lösen der Schmelze in Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat auf Halogene prüfen, während dies bei stickstoffhaltigen Substanzen wegen der Bildung von Cyansilber nicht angeht. Sehr bequem ist endlich die folgende, von Beilstein[2] angegebene Probe: Man bringt die Substanz auf ein Klümpchen Kupferoxyd, das in dem Oehr eines Platindrathes befestigt und vorher sorgfältig ausgeglüht ist, und erhitzt nun nahe am unteren und inneren Rande einer mässig geöffneten nichtleuchtenden Gasflamme; ein Halogengehalt giebt sich durch die von den flüchtigen Halogenverbindungen des Kupfers bewirkte Grün- resp. Blaufärbung der Flamme zu erkennen, welche sofort hervortritt, nachdem der Kohlenstoff verbrannt ist, und das dadurch verursachte Leuchten der Flamme wieder aufgehört hat.

Schwefel kann meist nachgewiesen werden, indem man eine Probe der Substanz mit Natrium erhitzt und die Lösung des Glührückstandes auf Schwefelnatrium prüft, dessen Gegenwart am schärfsten durch die mit Nitroprussidnatrium eintretende purpurviolette Färbung erkannt wird. Substanzen, bei denen ihrer Flüchtigkeit wegen diese Probe nicht zuverlässig erscheint, oxydirt man zunächst durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 250—300° vollständig, dann prüft man die Lösung auf Schwefelsäure.

---

[1] Graebe, Ber. **17**, 1178. [2] Ber. **5**, 620.

Zur Prüfung auf **alle anderen Elemente** (Phosphor, Arsen, Silicium, die Metalle u. s. w.) ist es ebenfalls am zweckmässigsten, zunächst durch Erhitzen mit Salpetersäure vollständige Oxydation herbeizuführen, dann die mit Wasser verdünnte, nur noch anorganische Stoffe enthaltende Lösung nach den gewöhnlichen analytischen Regeln zu untersuchen. — Die Gegenwart der **Metalle** ergiebt sich schon aus dem Zurückbleiben einer unverbrennlichen Asche beim Erhitzen einer Substanzprobe auf dem Platinblech.

II. Quantitative Elementaranalyse.[1]

1. Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Die Bestimmung dieser beiden Elemente wird stets in einer Operation ausgeführt. Das Princip der dazu dienenden Methode besteht in der vollständigen Verbrennung einer abgewogenen Menge der Substanz und Ermittelung des Gewichts ihrer Verbrennungsprodukte; der Kohlenstoff wird so in Form von Kohlensäure, der Wasserstoff als Wasser gewogen. Dieses Princip versuchte schon der Begründer der quantitativen Forschung Lavoisier zur Analyse organischer Verbindungen anzuwenden; Saussure, Thénard. Berthollet, Gay-Lussac und Berzelius führten es in verschiedener Weise durch; endlich gab ihm Liebig[2] 1831 die einfache und vollkommene Ausführungsform, in welcher es noch heute — in der Regel nur mit unwesentlichen Modificationen — angewendet wird.



Fig. 1. Kupferoxydbirne.

Als Sauerstoffquelle für die Verbrennung wird nach Liebig's Vorgang gewöhnlich Kupferoxyd verwendet, welches natürlich von organischen Substanzen und von Feuchtigkeit vollkommen befreit sein muss; man glüht es daher unmittelbar vor der Verbrennung aus, füllt es noch heiss in einen Glasbehälter, welcher durch ein Chlorcalciumrohr mit der äusseren Luft communicirt (Fig. 1 giebt eine gebräuchliche Form solcher „Kupferoxydbirnen" wieder), und lässt es hierin soweit erkalten, bis es mit der zu analysirenden Substanz gemischt werden kann. Die Verbrennung geschieht auf einem Gasofen in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, welche



Fig. 2. Verbrennungsröhre.

an einem Ende zu einer umgebogenen Spitze ausgezogen ist (Fig. 2), am anderen Ende mittelst eines durchbohrten Stopfens mit den Absorptionsapparaten in Verbindung gesetzt wird. Dieselbe wird derart beschickt,

[1] Ausführliche Darstellung vgl. in Fresenius, Quantit. chem. Analyse II, 1—110 (6. Aufl. Braunschweig 1877—1887) und in Vortmann, Chem. Analyse organ. Stoffe, p. 4—56 (Leipzig u. Wien 1889). [2] Pogg. 21, 1.

dass von dem geschlossenen Ende an zunächst eine etwa 1 dm lange Schicht reinen Kupferoxyds (*a*) liegt, dann das Gemisch der abgewogenen Substanzmenge mit Kupferoxyd in etwa ebenso langer Schicht (*b*), endlich wieder eine längere Schicht reinen Kupferoxyds (*c*) folgt. Zum Mischen mit der Substanz braucht man pulverförmiges Kupferoxyd, während man die Schichten *a* und *c* in der Regel mit körnigem Kupferoxyd (Kupferdrehspähnen) anfüllt. Die Fig. 3 zeigt die Anordnung des ganzen Apparats: *a*, *b* und *c* sind die Absorptionsapparate, welche vor und nach der Verbrennung gewogen werden, und deren Gewichtszunahme die Menge des gebildeten Wassers und der Kohlensäure angiebt. Das U-förmig gebogene Rohr *a* ist zur Aufnahme des Wassers bestimmt und daher mit porösen Chlorcalcium-Stücken angefüllt; der zum Ver-

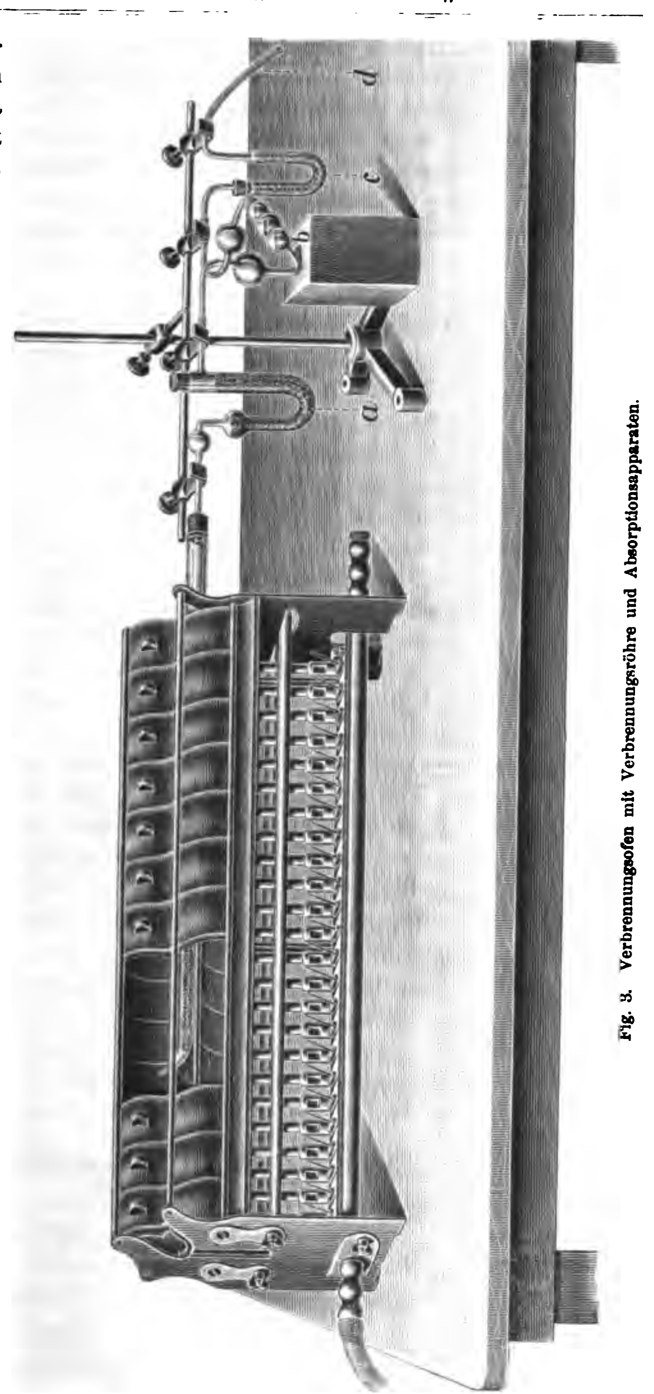
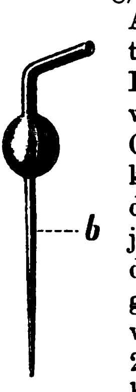


Fig. 3. Verbrennungsofen mit Verbrennungsröhre und Absorptionsapparaten.

brennungsrohr führende Schenkel ist mit einer Kugel versehen, in welcher sich der grösste Theil des Wassers schon condensirt; das zum Kaliapparat *b* führende Ableitungsröhrchen ist am besten, wie bei der in der Figur abgebildeten Form, angeschmolzen, der aufsteigende Schenkel des Chlorcalciumrohrs mit einem luftdicht schliessenden Stopfen verschlossen. Damit keine Kohlensäure in dem Chlorcalciumrohr absorbirt werden kann, ist es nothwendig, vor dem Gebrauch einen etwaigen Gehalt des Chlorcalciums an Aetzkalk dadurch unschädlich zu machen, dass man einige Zeit trockene Kohlensäure hindurchleitet, diese durch trockene Luft verdrängt, wägt, das Einleiten von Kohlensäure und Luft wiederholt und sich nun durch nochmalige Wägung von dem Constantbleiben des Gewichts überzeugt. Das Chlorcalciumrohr kann so lange gebraucht werden, als noch ein grösserer Theil des Chlorcalciums nicht zerflossen ist. Entfernt man nach jeder Analyse das in der Kugel condensirte Wasser, so ist die Dauer der Brauchbarkeit eine fast unbegrenzte. — Der sogenannte „Liebig'sche Kugelapparat" *b* ist mit soviel Kalilauge vom spec. Gewicht 1·27 (etwa 1 Theil käufliches Kali auf 2 Theile Wasser) beschickt, dass die drei am unteren Schenkel befindlichen Kugeln ungefähr angefüllt sind; die Kalilauge ist nach dreimaligem Gebrauch zu erneuern; der Apparat, welcher zur Absorption der Kohlensäure dient, wird in der Weise eingeschaltet, dass von den beiden oberen Kugeln die grössere mit dem Chlorcalciumrohre communicirt, und der diese Kugel tragende Schenkel ungefähr vertical steht. An den Kugelapparat schliesst sich endlich ein mit festen Stückchen Aetzkali gefülltes Röhrchen *c*, in welchem der durch den Gasstrom aus dem Kugelapparat mitgeführte Wasserdampf und etwa noch unabsorbirt gebliebene Kohlensäure zurückgehalten wird.



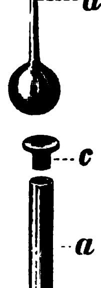


Fig. 4. Gefässchen u. Pipette zum Abwägen von Flüssigkeiten.

Das Mischen der Substanz mit Kupferoxyd und Einbringen in die Verbrennungsröhre geschieht gewöhnlich in der Weise, dass man die abgewogene Substanzmenge (etwa 0·2 g) in einem kleinen innen glasirten Porzellanmörser mit Kupferoxyd verreibt und das Gemenge durch einen Trichter mit weitem Ablaufrohr einschüttet. Der Mörser und Trichter werden dann zweimal mit neuem Kupferoxyd ausgespült. Dies Verfahren ist natürlich nur bei festen Substanzen anwendbar. Flüssigkeiten wägt man in kleinen Glaseimerchen (Fig. 4*a*) ab, welche durch Eintropfenlassen der Flüssigkeit aus einer Capillarpipette (Fig. 4*b*) gefüllt werden. Bei flüchtigen Flüssigkeiten, welche unter 100° sieden, verschliesst man das Eimerchen mit einem aus Glasstab angefertigten Stopfen (Fig. 4*c*), damit während der Wägung und während des Zeitraums bis zum Einwerfen in das Verbrennungsrohr nicht durch Ver-

dunstung Verluste entstehen. Sehr leicht flüchtige Flüssigkeiten wie z. B. Aether bringt man in vorher gewogene Glaskügelchen (Fig. 4*d*), die mit einer lang ausgezogenen capillaren Spitze versehen sind und nach dem Einfüllen der Flüssigkeit (durch Erwärmen und Einsaugenlassen der Flüssigkeit während des Erkaltens) zugeschmolzen und wieder gewogen werden; man schneidet durch einen Feilstrich das capillare Ende ab und wirft Kugel und abgeschnittenes Ende in die Verbrennungsröhre ein. Es ist zweckmässig, in das Kügelchen ein Stückchen Kupferoxyd zu bringen, um auch die Verbrennung des darin zurückbleibenden Dampfes zu bewirken.

Der Gang der Verbrennung ist nun folgender. Man erhitzt zunächst einerseits eine etwa 3—4 cm lange Schicht des Kupferoxyds am ausgezogenen Ende der Röhre, andererseits am offenen Ende eine etwa 2—3 dm lange Schicht. Bevor das Kupferoxyd an diesen Stellen zum schwachen Glühen gebracht ist, darf die Substanz nicht verdampfen oder sich zersetzen; ist eine genügend lange Schicht im Glühen, so nähert man sich mit den Flammen allmählich der Stelle, wo die Substanz liegt, und sorgt dafür, dass andauernd ein mässiger Gasstrom von etwa zwei Blasen in der Secunde durch den Kugelapparat streicht. Je flüchtiger die Substanz ist, oder je plötzlicher sie sich zersetzt, um so vorsichtiger muss man verfahren, und um so länger muss man die Röhre wählen, damit die zwischen der Substanz und dem offenen Ende der Röhre befindliche Kupferoxydschicht auch bei etwas rascherer Entwicklung von Dämpfen zur vollkommenen Verbrennung ausreicht. Bei Verbrennung von sehr flüchtigen Flüssigkeiten ist es zweckmässig, sich der Substanz vom hinteren Röhrenende zu nähern und eine Reihe von etwa 8—10 Brennern vor der Substanz zunächst unbenutzt zu lassen; durch die Abkühlung in diesem Raum wird dann eine etwa eintretende plötzliche Dampfentwicklung wieder ausgeglichen. Man bringt schliesslich die ganze Röhre zu mässiger Rothgluth; das Ende der Verbrennung erkennt man daran, dass keine Blasen mehr den Kaliapparat passiren, vielmehr die Lauge in demselben zurückzusteigen beginnt. Dann löscht man die Flammen und bricht die Spitze der Verbrennungsröhre ab; da infolge des Zurücksteigens der Kalilauge und der Abkühlung der Druck im Inneren der Röhre geringer als der äussere Luftdruck ist, so dringt von aussen Luft ein, und es kann von der noch im Rohr befindlichen Kohlensäure nichts nach aussen entweichen. Vorher hat man an das Kalirohr einen Gummischlauch *d* (s. Fig. 3) befestigt und saugt nun mit dem Munde oder mittelst eines Aspirators einige Minuten Luft durch die Röhre, um alle Kohlensäure in die Absorptionsapparate zu treiben.

Wo kein Gas zur Verfügung steht, kann man sich auch eines Kohlenofens (Fig. 5) bedienen. Die Röhre wird mit glühenden Holzkohlen umgeben, und die Hitze durch Verschiebung von eisernen Schirmen regulirt. Ueber die Spitze schiebt man nach dem Abbrechen ein längeres

Glasrohr, damit die in die Verbrennungsröhre gesaugte Luft nicht aus der nächsten Nähe der glühenden Kohlen stamme und zu viel Kohlensäure enthalte.

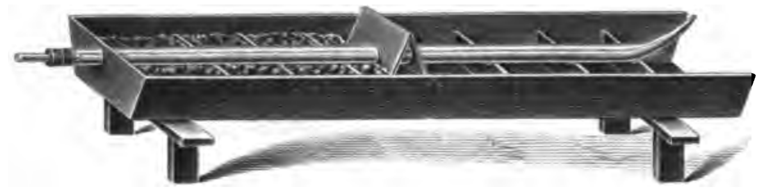


Fig. 5. Kohlenofen zur Elementaranalyse.

Die eben beschriebene Ausführungsform der Verbrennung ist das LIEBIG'sche Verfahren in seiner ursprünglichen Form. Es schliesst zwar einige nicht unbedeutende Fehlerquellen ein, wie z. B. das Durchsaugen von Luft, welche nicht von ihrem Gehalt an Wasser und Kohlensäure befreit wird, liefert aber erfahrungsgemäss in der Hand geübter Arbeiter zuverlässige Resultate und wird noch heute von manchen Chemikern unverändert angewendet. In den meisten Laboratorien hat man es indessen verlassen und führt die Verbrennungen stets unter Zuhülfenahme von Sauerstoff aus, wie weiter unten näher beschrieben wird.



Fig. 6. GEISSLER'scher Kaliapparat.

Von den Modificationen, welche an diesem Verfahren angebracht sind, seien zunächst diejenigen erwähnt, welche sich auf Inhalt und Gestalt der Absorptionsapparate beziehen. Statt des Chlorcalciums kann auch concentrirte Schwefelsäure zur Absorption des Wassers dienen; man wendet dieselbe — von Bimsteinstücken aufgesogen — in Röhren ähnlicher Form an. An Stelle des Kaliapparats in der LIEBIG'schen Gestalt wendet man vielfach den sehr bequemen, aufrechtstehenden GEISLER'schen Apparat (Fig. 6) an, in welchem Kugelapparat und Kaliröhrchen gleich ein für allemal mit einander verbunden bleiben. Statt der Kalilauge wird zur Absorption der Kohlensäure auch Natronkalk in U-förmigen Röhren benutzt; man schaltet zwei derselben hinter einander und bedarf in diesem

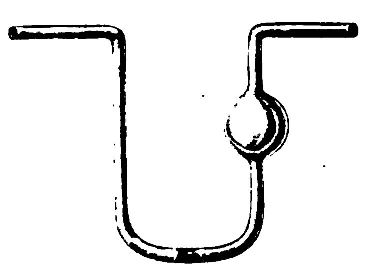


Fig. 7. Blasenzählapparat, bei Anwendung von Natronkalkröhren einzuschalten.

Falle noch eines kleinen Apparats, um die Schnelligkeit des Gasstroms beurtheilen zu können. Derselbe besitzt die beistehende Form (Fig. 7), ist mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure, welchen die Gasblasen durchstreichen müssen, beschickt, und wird zwischen den Wasserabsorptionsapparat und die beiden Natronkalkröhren eingeschaltet.

Bei manchen Substanzen reicht die oxydirende Kraft des glühenden Kupferoxyds nicht aus, um die bei der Zersetzung sich abscheidende Kohle vollständig in Kohlensäure überzuführen. Eine vollständige Verbrennung kann man dann dadurch herbeiführen, dass man das Kupferoxyd durch das kräftiger wirkende Bleichromat ersetzt; zur Unterstützung der Wirkung kann man auch dem mit der Substanz zu mischenden Theile des Bleichromats noch $^1/_{10}$ seines Gewichts an geschmolzenem und wieder gepulvertem Kaliumbichromat zusetzen. Oder man behält das Kupferoxyd bei und beendigt die Verbrennung im Sauerstoffstrom; in diesem Falle zieht man die Verbrennungsröhre zu einer bajonettartigen Spitze aus (Fig. 8); wenn die Kohlensäureentwicklung sich ihrem Ende nähert, schiebt man über die Bajonettspitze einen Gummischlauch, welcher andererseits zu einem Sauerstoff-Gasometer führt, kneift die Spitze ab, und leitet nun einen langsamen Strom von trockenem und kohlensäurefreiem Sauerstoff durch die Röhre. Nach Beendigung der Verbrennung ist es nothwendig, den Sauerstoff aus den Absorptions-Apparaten durch trockene Luft zu verdrängen, da dieselben — mit Sauerstoff gefüllt — ein anderes Gewicht zeigen würden, als wenn sie mit der specifisch etwas leichteren Luft angefüllt sind.

Fig. 8. Röhre zur Verbrennung im Sauerstoffstrom.

Diese Methode, die Verbrennung im Sauerstoffstrom zu beendigen, wird jetzt, wie bereits bemerkt wurde, in den meisten Laboratorien in allen Fällen angewendet, auch wenn man es mit nicht besonders schwer verbrennlichen Substanzen zu thun hat. Sie bietet u. A. den Vortheil, dass man das Mischen der Substanz mit Kupferoxyd umgehen kann, indem man die Substanz in einem Schiffchen aus Porzellan oder besser Platin abwägt und in die Röhre einführt (Fig. 8). Die Röhre wird dann ausschliesslich mit körnigem Kupferoxyd beschickt.

Die Porzellanschiffchen haben den Nachtheil, dass sie nur langsam auf hohe Temperaturen erhitzt werden, und daher, wenn die Substanz eine sehr schwer verbrennliche Kohle absetzt, leicht in ihnen etwas Kohle unverbrannt zurückbleibt. Die Platinschiffchen andererseits, in denen die Verbrennung sehr gut von Statten geht, sind theuer und werden bei öfterem Gebrauch, namentlich bei der Manipulation des Herausbringens aus der Röhre nach beendigter Verbrennung, wobei häufig ein Stückchen Kupferoxyd sich zwischen Schiffchen und Röhre klemmt, rasch lädirt. Der in Fig. 9 abgebildete Apparat erlaubt, die Anwendung eines Schiffchens zu umgehen.

Er besteht aus dem starken Glasstab *a*, auf welchen die federnde Messinghülse *b* aufgesetzt ist. In letztere klemmt man das Wiegeröhrchen *c* ein, welches die zur



Fig. 9. Glasstab mit Messinghülse zum Einführen der Substanz in das Verbrennungsrohr.

Analyse nothwendige Menge Substanz enthält und mit dieser zusammen genau gewogen ist. Man hat nun in das Verbrennungsrohr eine etwa 1 dm lange Schicht Kupferoxyd gefüllt, und führt jetzt in horizontaler Lage vorsichtig den Stab bis zum Ende dieser Kupferoxydschicht ein; darauf bewirkt man durch Neigen und leises Klopfen die Entleerung des Wiegeröhrchens *c*, zieht nun den Stab wieder vorsichtig heraus, wägt das Röhrchen *c* zurück und erfährt aus dem Gewichtsverlust die Menge der eingeführten Substanz. Letztere wird durch gelindes Schütteln und Klopfen etwas vertheilt, damit sie nicht ganz auf einer Stelle liegt; das Rohr wird darauf vollständig mit körnigem Kupferoxyd gefüllt, und die Verbrennung ebenso geleitet, als ob man mit einem Schiffchen arbeitet.

Fig. 10. Beiderseits offenes Verbrennungsrohr.

Grosse Vortheile — namentlich bei Anstellung vieler Verbrennungen hinter einander — bietet die von Glaser[1] vorgeschlagene Verbrennung im beiderseits offenen Rohr (Fig. 10).

Eine an beiden Seiten über das Ende des Ofens etwas hinausragende Röhre wird in ihrem vorderen Theil auf etwa $^2/_3$ der ganzen Länge mit einer Schicht gekörnten Kupferoxyds (*d*) beschickt, welche zwischen Asbestpfropfen oder kleinen Kupferspiralen festgehalten wird; an ihrem hinteren Ende kann sie mittelst des einen Glashahn tragenden Ableitungsrohrs *a* nach Belieben mit einem Luft- oder einem Sauerstoffgasometer in Verbindung gesetzt werden. Man glüht nun zunächst die Röhre mit dem Kupferoxyd im trockenen Luftstrom aus, lässt dann wieder erkalten mit Ausnahme des vorderen Theiles der Kupferoxydschicht *d*, öffnet den Stopfen *e* und führt nun zunächst die abgewogene Substanzmenge in dem Schiffchen *c*, dann eine oxydirte Kupferspirale *b* (aus Kupferdrathnetz zusammengerollt) ein. Nachdem man nun die Röhre mit dem Stopfen *e* wieder verschlossen und am vorderen Ende die Absorptionsapparate angesetzt hat, wird die Verbrennung in derselben Weise wie im geschlossenen Rohre geleitet, indem man dabei stets einen ganz schwachen Luftstrom unterhält. Zum Schluss ersetzt man den Luftstrom durch einen etwas rascheren Strom von Sauerstoff, um die Kohle, die sich gewöhnlich in der Nähe des Schiffchens reichlich abgesetzt hat, vollständig zu verbrennen, und verdrängt endlich den Sauerstoff wieder durch Luft. Die Anwendung von Platinschiffchen bietet grössere Sicher-

[1] Glaser, Ann. Chem. Suppl. 7, 215.

heit als die von Porcellanschiffchen (vgl. S. 15). Nach Beendigung der Verbrennung kann sofort in derselben Röhre, ohne dass dieselbe vom Ofen entfernt wird, zu einer neuen Verbrennung geschritten werden. Hat man nicht gleich wieder eine Verbrennung anzustellen, so bewahrt man die Röhre beiderseits verschlossen auf und kann sie nun jederzeit zur Ausführung einer neuen Verbrennung ohne weitere Vorbereitung benutzen.

Die im Vorstehenden in ihren verschiedenen Formen beschriebene Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs bedarf einiger Veränderungen, wenn ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch andere Elemente in der zu analysirenden Verbindung zugegen sind. Manche stickstoffhaltige Verbindungen entwickeln bei der Verbrennung Untersalpetersäure oder andere höhere Oxyde des Stickstoffs, welche theils im Chlorcalciumrohr, theils im Kaliapparat zurückgehalten und dadurch ganz falsche Resultate bedingen würden. Es ist daher nothwendig, dieselben vor ihrem Eintritt in die Absorptions-Apparate zu Stickstoff oder Stickoxydul zu reduciren. Dies geschieht dadurch, dass man in das vordere Ende der Röhre eine etwa 1 bis $1^1/_2$ dm lange Spirale von Kupferdrathnetz einbringt und dieselbe während der ganzen Verbrennung im Glühen erhält; das glühende Kupfer entzieht den höheren Oxyden des Stickstoffs ihren Sauerstoff und führt sie dadurch in jene Gase über, welche weder im Chlorcalciumrohr noch im Kaliapparat merklich absorbirt werden. Die hierzu dienende Kupferspirale wird vor jeder Verbrennung in folgender Weise vorbereitet: Man erhitzt sie in der Gebläselampe zum Glühen, zerstört dadurch alle ihr etwa anhaftende organische Substanz und versieht sie mit einer oberflächlichen Oxydschicht; noch heiss lässt man sie nun in ein Reagensrohr gleiten, an dessen Boden sich einige Tropfen Alkohol befinden; der Alkohol geräth in's Sieden, und seine Dämpfe reduciren die Oxydschicht zu metallischem Kupfer; die nun ganz blanke Spirale wird bei 120—130° getrocknet, ehe man sie in die Verbrennungsröhre einführt. Einige stickstoffhaltige Substanzen (Nitroverbindungen) zersetzen sich sehr plötzlich und unter Entwickelung grosser Mengen von nitrosen Dämpfen. In diesen Fällen ist es unbedingt geboten, nicht im Schiffchen zu verbrennen, sondern die Substanz mit viel Kupferoxyd bezw. Bleichromat zu mischen, um sie auf eine lange Schicht zu vertheilen und so die successive Verbrennung kleiner Antheile zu ermöglichen. Auch die S. 13 angegebene Vorsichtsmassregel, vor der Substanz eine längere Schicht Kupferoxyd kalt zu lassen, ist hier empfehlenswerth. Einen nicht normalen Gang der Analyse erkennt man daran, dass während der Verbrennung in der Kugel des Chlorcalciumrohrs sich bräunliche Dämpfe zeigen, oder nachher das in derselben condensirte Wasser stark saure Reaction besitzt.

Enthält die Substanz Halogene, so bildet sich bei der Verbrennung Chlorkupfer bezw. Bromkupfer oder Jodkupfer. Diese Verbindungen verlieren ihren Halogengehalt leicht theilweise (namentlich bei Gegenwart

von Sauerstoff) und sind auch etwas flüchtig; um das Gelangen der Halogene in die Absorptions-Apparate zu verhüten, ist es daher nothwendig, eine Spirale von Silberblech einzuschieben, durch welche die Halogene zurückgehalten werden. Viel zweckmässiger aber ist es, in diesem Falle mit chromsaurem Blei zu verbrennen, da Chlorblei, Bromblei und Jodblei sehr wenig flüchtig und viel beständiger sind. Man braucht dann keine Silberspirale und hat nur dafür zu sorgen, dass im vorderen Theile der Röhre eine Schicht von etwa drei Flammen nur ganz schwach erhitzt wird; in diesem kälteren Theil werden dann die Spuren von Halogenverbindungen des Bleis oder freien Halogenen, welche aus dem stark erhitzten hinteren Theil etwa entweichen, vollständig zurückgehalten.

Unerlässlich ist die Anwendung des Bleichromats bei schwefelhaltigen Verbindungen, da Kupfersulfat bei Glühhitze schweflige Säure entwickelt. Auch das Bleisulfat ist nicht ganz glühbeständig; man muss daher gleichfalls die eben erwähnte Vorsichtsmassregel beachten, im vorderen Theil der Röhre eine kleine Schicht fast kalt zu lassen. Bei sehr schwefelreichen Substanzen findet man trotzdem leicht etwas zu hohe Zahlen für Wasserstoff und Kohlenstoff und kann in dem Wasser des Chlorcalciumrohres Schwefelsäure oder schweflige Säure nachweisen, was sich indess durch sehr vorsichtige Leitung der Verbrennung vollständig vermeiden lässt.

Enthält die zu analysirende Substanz die Metalle der Alkalien oder alkalischen Erden, so würden die letzteren bei der Verbrennung mit Kupferoxyd oder im Schiffchen in Form von Carbonaten zurückbleiben, und demnach ein Theil der Kohlensäure der Absorption im Kaliapparat entgehen. Solche Substanzen muss man mit Bleichromat gemischt verbrennen; das Bleichromat zersetzt die Alkalicarbonate unter Bildung von Alkalichromat und Bleioxyd und Austreibung der Kohlensäure.

Bei den bisher beschriebenen Verfahren wird der zur Verbrennung nöthige Sauerstoff wenigstens zum grossen Theil von einer leicht Sauerstoff abgebenden Substanz geliefert. Bei dem Verfahren von Kopfer[1] dient hierzu ausschliesslich freier Sauerstoff; die Verbrennung wird in einem beiderseits offenen Rohr ausgeführt; die Dämpfe der Substanz streichen, mit Sauerstoff gemischt, über eine Schicht glühenden platinirten Asbests (Gemisch von Platinschwarz und Asbest), welcher die vollständige Verbrennung bewirkt. Da diese Schicht nur kurz (etwa 2—3 dm) zu sein braucht, und zu ihrer Erhitzung eine Reihe von vier Flammen ausreicht, so bedingt dies Verfahren eine bedeutende Gasersparniss. Dasselbe wird von vielen Seiten sehr empfohlen[2], hat aber noch nicht allgemeinen Eingang in die Laboratorien gefunden. Lippmann und Fleissner[3] ersetzen den Platinasbest durch Kupferoxydasbest.

---

[1] Ztschr. f. analyt. Chem. 17, 1.
[2] Vgl. dagegen Zeisel, Monatsh. 7, 573.
[3] Monatsh. 7, 9.

Ueber fernere Modificationen der Verbrennung, welche hauptsächlich auf eine Abkürzung der Verbrennungsdauer gerichtet sind, vgl. DUDLEY[1], BLAU[2].

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege hat neuerdings MESSINGER[3] eine Methode angegeben; die Substanz wird mit einem Gemisch von Chromsäure und concentrirter Schwefelsäure erwärmt, und die gebildete Kohlensäure in einen gewogenen Kaliapparat geleitet. Ueber frühere Vorschläge zu dem gleichen Zweck vgl. BRUNNER[4], LADENBURG[5], WANKLYN und COOPER[6].

2. Die Bestimmung des Stickstoffs. Aus allen organischen Verbindungen lässt sich der Stickstoff durch Verbrennung mit Kupferoxyd und Reduction der höheren Oxyde mittelst glühenden Kupfers als solcher abscheiden. Führt man daher die Verbrennung in einem mit Kohlensäure gefüllten Rohr aus und leitet die sich entwickelnden Gase zur Absorption der Kohlensäure in ein mit Kalilauge gefülltes Gefäss, so wird sich über der Kalilauge der Stickstoff ansammeln, und seine Menge durch Volummessung ermittelt werden können. Es wird hierbei offenbar keinen Fehler bedingen, wenn etwa die Reduction der höheren Oxyde nur bis zur Stufe des Stickoxyduls gehen sollte, da ja ein Volum Stickoxydul (N_2O) ebenso viel Stickstoff enthält als das gleiche Volum reinen Stickstoffs.

Auf dieser Grundlage hat zuerst DUMAS eine Methode zur volumetrischen Stickstoffbestimmung ausgearbeitet, welche später in einigen Einzelheiten vereinfacht ist und heute fast allgemein in folgender Form ausgeführt wird.

In eine an einem Ende rund zugeschmolzene Verbrennungsröhre bringt man zunächst eine etwa 12—15 cm lange Schicht einer Substanz, welche beim Erhitzen reine Kohlensäure liefert; als solche wendet man in der Regel Magnesit ($MgCO_3$) oder Natriumbicarbonat ($NaHCO_3$) an[7]. Auf den Kohlensäureentwickler folgt ein Asbestpfropf, dann eine etwa 10 cm lange Schicht reinen Kupferoxyds, das Gemisch der Substanz mit Kupferoxyd, wieder eine Schicht reinen Kupferoxyds von etwa 3—4 dm Länge, endlich eine reducirte Kupferspirale (S. 17). Das derart beschickte Rohr wird nun mit einem Gasansammlungsapparat von beistehender Form[8] (Fig. 11) in Verbindung gesetzt. Das Röhrchen *a* wird durch einen mit Quetschhahn versehenen Gummischlauch mit dem aus der Verbrennungsröhre tretenden Gasableitungsrohr verbunden; das Rohr *b*, welches oben mit einem Glashahn *c* versehen ist, dient zur Aufsammlung des Stickstoffs und ist unten mit etwas Quecksilber abgesperrt; durch das capillare Ableitungsrohr *d* wird nach der Verbrennung

[1] Ber. **21**, 3172. [2] Monatsh. **10**, 357.
[3] Ber. **21**, 2910; s. ferner CROSS und BEVAN, Journ. Soc. 1888. I. 889.
[4] Pogg. **95**, 379. [5] Ann. **135**, 1. [6] Chem. News **38**, 133.
[7] Einige ziehen es vor, die Kohlensäure nicht in der Verbrennungsröhre selbst, sondern in einem besonderen Entwickelungsapparat zu entbinden. Eine Kritik der verschiedenen Entwickelungsarten s. bei KREUSLER, Ztschr. f. anal. Chem. **24**, 439.
[8] H. SCHIFF, Ber. **18**, 885. — GATTERMANN, Ztschr. f. anal. Chem. **24**, 57.

der Stickstoff in eine Messröhre übergeführt; in die Kugel *e* wird eine etwa 40-procentige Kalilauge eingefüllt; dieselbe steht durch einen starken Gummischlauch mit dem Rohr *b* in Verbindung, man kann sie höher und niedriger stellen und dadurch mehr oder weniger Lauge in das Sammelrohr *b* eintreten lassen. Zu Beginn der Bestimmung stellt man sie ganz tief, so dass fast keine Lauge sich in *b* befindet, lässt den Hahn *c* geöffnet und erhitzt nun die hintere Hälfte des Kohlensäureentwicklers, um zunächst alle Luft in der Verbrennungsröhre durch Kohlensäure zu verdrängen. Nach einiger Zeit prüft man, ob alle Luft ausgetrieben ist, in der Weise, dass man durch Heben der Kugel das Sammelrohr ganz mit Kalilauge füllt, den Hahn *c* schliesst und zusieht, ob sich unter demselben noch Luftblasen ansammeln, oder ob die aus dem Verbrennungsrohr austretenden Gasblasen vollkommen durch Kalilauge absorbirt werden. Ist letzteres erreicht, so füllt man auch das Capillarrohr *d* durch Heben der Kugel *e* bei geöffnetem Hahn *c* vollständig mit Kalilauge, mässigt die Kohlensäureentwickelung und schreitet nun zur eigentlichen Verbrennung, die ganz in der S. 13 beschriebenen Weise geleitet wird. Nach Beendigung derselben wird wieder ein lebhafterer Kohlensäurestrom durch stärkeres Erhitzen der noch nicht erschöpften vorderen Hälfte des Entwicklers erzeugt, um allen noch in der Röhre befindlichen Stickstoff in das Sammelrohr überzuführen. Man löst nun die Verbindung zwischen Verbrennungsrohr und Sammelapparat und lässt in letzterem das Gas noch etwa eine Stunde mit der Kalilauge in Berührung, um sicher zu sein,

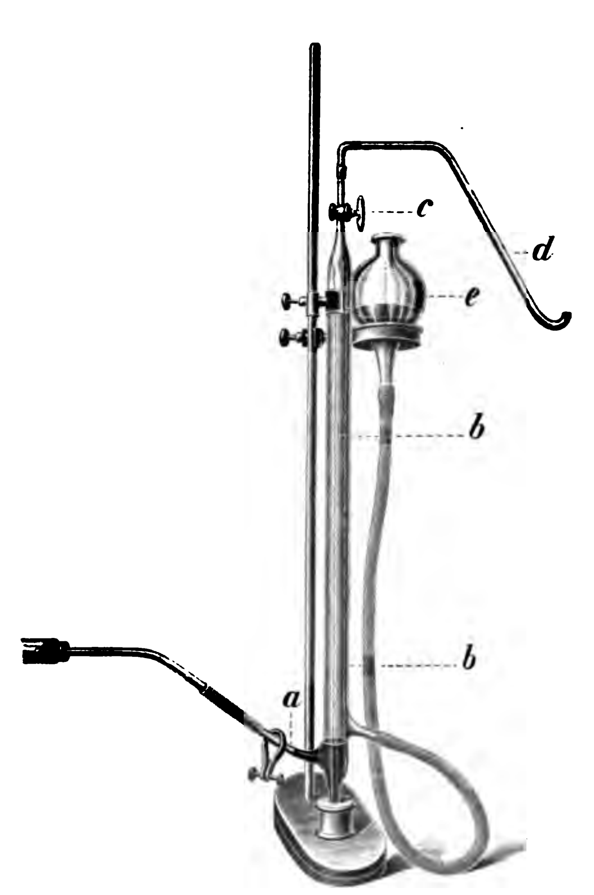


Fig. 11. Apparat zum Auffangen des Stickstoffs bei Stickstoff-Bestimmungen.

dass alle ihm noch beigemengte Kohlensäure absorbirt wird. Nun füllt man das Gas in eine mit Wasser gefüllte Messröhre in der durch Fig. 12 erläuterten Weise über; man stellt die Kugel so hoch als möglich, taucht das Ende des Capillarrohrs *d* unter Wasser, hält schräg darüber

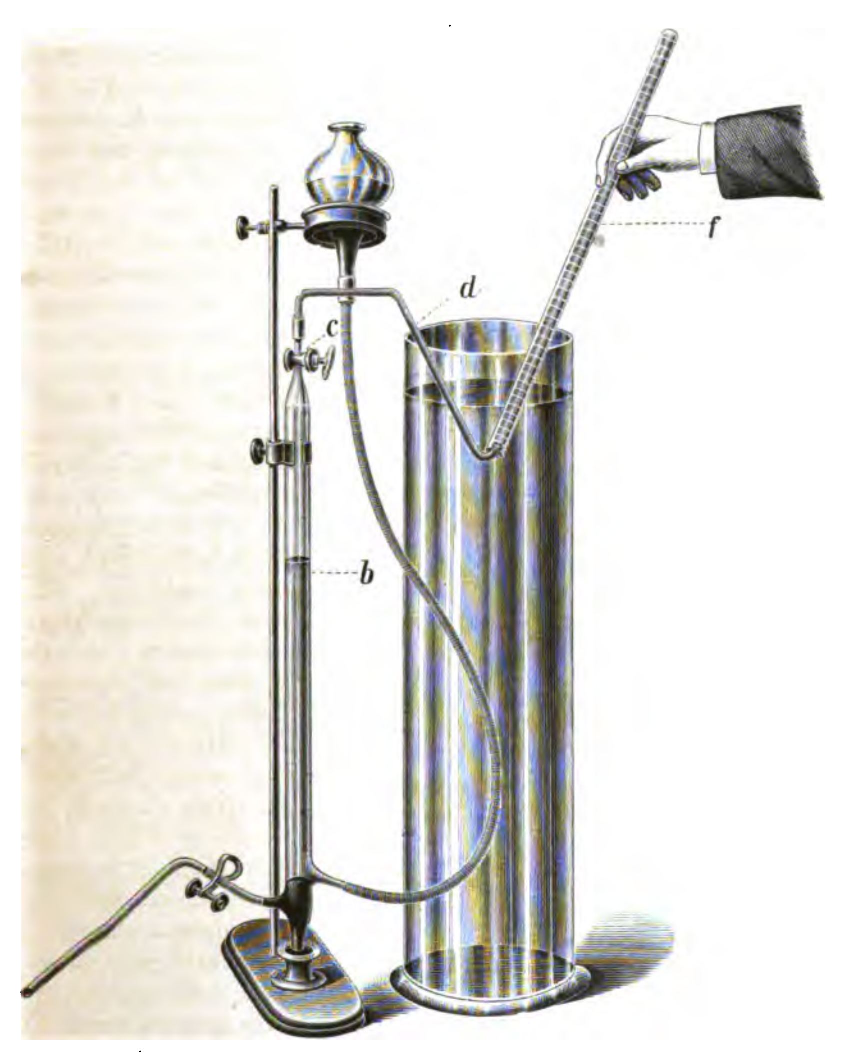


Fig. 12. Ueberfüllen des Stickstoffs aus dem Sammelapparat in die Messröhre.

die Messröhre *f* und öffnet vorsichtig den Hahn *c*; durch den Druck der in der Kugel befindlichen Lauge wird das Gas aus dem Rohr *b* gepresst, verdrängt zunächst die Kalilauge in dem Capillarrohr *d* und tritt dann durch dieses Rohr, welches schliesslich ganz durch die nachströ-

mende Lauge angefüllt wird, in das Messrohr f ein. Nachdem es in letzterem die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen hat, liest man das Volum ab und notirt gleichzeitig die Temperatur t und den Barometerstand b. Ist das gefundene Gasvolum v, so entspricht dasselbe bei 0° und 760 mm Druck einem Volum

$$V = \frac{v\,(b - w)}{760\,(1 + 0{\cdot}00367\,t)},$$

wo w die Tension des Wassers bei t^0 bedeutet. Da nun 1 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm 0.001256 g wiegt, so ergiebt sich das Gewicht des erhaltenen Stickstoffvolums in dem Werthe:

$$p = \frac{v\,(b - w) \cdot 0{\cdot}001256}{760\,(1 + 0{\cdot}00367\,t)}$$

Zur Erleichterung der Ausrechnung kann man Tabellen benutzen, welche das Gewicht von 1 ccm Stickstoff unter verschiedenen Temperaturen und Drucken angeben. Eine solche Tabelle ist von F. Frerichs zusammengestellt[1].

Ein Apparat, durch welchen man unmittelbar nach Beendigung der Verbrennung und Abkühlung des Gases, ohne Thermometer und Barometer ablesen zu müssen, das Gewicht des entwickelten Stickstoffs erfährt, ist von Lunge[2] construirt worden.

Hat man es mit Substanzen zu thun, welche schwer in einer für mehrere Analysen ausreichenden Menge beschafft werden können, so kann man auch die volumetrische Stickstoffbestimmung mit der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zugleich in einer Operation ausführen.[3] Man darf dann die Verbrennung natürlich nicht in einer Atmosphäre von Kohlensäure ausführen, sondern erzeugt statt dessen im Versuchsrohr durch Erhitzen einer Mischung von 110 g Kaliumbichromat und 100 g Kaliumpermanganat einen Strom von reinem Sauerstoff, durch welchen zuerst die Luft und später die Verbrennungsprodukte aus dem Rohr verdrängt werden. An das Verbrennungsrohr schliessen sich zunächst das Chlorcalciumrohr und der Kaliapparat, dann der Sammelapparat für den Stickstoff, welcher in diesem Falle mit einer Sauerstoff absorbirenden Flüssigkeit gefüllt sein muss. Als solche benutzt man eine Lösung von Chromchlorür. — Ueber andere Methoden zu demselben Zweck vgl. Schulze[4], Frerichs[5] und Hempel[6].

Ein Verfahren zur volumetrischen Stickstoffbestimmung im offenen Rohre ist von Kreusler[7] angegeben.

Das Verfahren der volumetrischen Stickstoffbestimmung giebt stets zuverlässige Resultate und wird daher jetzt, wenn es sich um die Ermittelung des Stickstoffgehalts von neuen Verbindungen handelt, wohl allgemein angewendet. In agriculturchemischen Laboratorien ist täglich eine grössere Reihe von Stickstoffbestimmungen an Futterstoffen, Düngemitteln etc. anzustellen, und man bedarf daher für diese Zwecke einer Methode, welche rascher auszuführen ist. Bis vor einigen Jahren bediente man sich der Methode von Will und Varrentrapp, welche

[1] Zu beziehen durch d. chem. Universit.-Laborat. zu Göttingen.
[2] Ber. **23**, 446. [3] P. Jannasch u. V. Meyer, Ann. **233**, 375.
[4] Ztschr. f. anal. Chem. **5**, 269. [5] Ber. **10**, 26.
[6] Ztschr. f. anal. Chem. **17**, 409. [7] Ebenda **24**, 443.

darauf beruht, dass aus jenen Stoffen beim Erhitzen mit Natronkalk die ganze Menge des in ihnen enthaltenen Stickstoffs als Ammoniak entwickelt wird; in einer kurzen Verbrennungsröhre wurde das Gemisch der Substanz mit Natronkalk erhitzt, das entweichende Ammoniak in einer abgemessenen Menge titrirter Salzsäure aufgefangen und durch Zurücktitriren der nicht neutralisirten Säuremenge bestimmt. Dies Verfahren ist jetzt fast vollständig durch die bequemere Methode von KJELDAHL[1] verdrängt; ihr Princip besteht darin, dass die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure einige Zeit auf eine dem Siedepunkt der Säure nahe liegende Temperatur erhitzt wird, wodurch schon der grösste Theil des Stickstoffs in Ammoniak übergeführt wird; durch Zusatz von kleinen Portionen pulverförmigen Kaliumpermanganats nach beendigter Einwirkung der Schwefelsäure wird die Ueberführung in Ammoniak vollständig. Die Zersetzung wird in einem Kölbchen ausgeführt; nach ihrer Beendigung wird mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt, das gebildete Ammoniak abdestillirt und durch Titration bestimmt. Diese ursprüngliche Form der vortrefflichen KJELDAHL'schen Methode, welche in theoretischer Beziehung übrigens noch sehr der Aufklärung bedürftig ist, ist in mannigfacher Weise modificirt worden.

Sehr verbreitet ist gegenwärtig eine von WILFARTH[2] vorgeschlagene Abänderung; derselbe setzt bei der Digestion mit Schwefelsäure etwas Quecksilber zu, wodurch die Einwirkung erheblich beschleunigt wird. Setzt man das Erhitzen fort, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, so kann man den Zusatz von Kaliumpermanganat ganz unterlassen. Vor dem Abtreiben des Ammoniaks ist es dann nothwendig, durch Schwefelkalium das Quecksilber als Sulfid auszufällen, da ohne diese Massregel ein Theil des Ammoniaks in Form von Quecksilberamidverbindungen zurückbleiben oder wenigstens sehr langsam aus denselben ausgetrieben werden würde.

3. Die Bestimmung der Halogene und des Schwefels kann in den meisten Fällen nach dem Verfahren von CARIUS[3] ausgeführt werden. Es besteht darin, dass die Substanz durch Erhitzen mit starker Salpetersäure vollständig oxydirt wird, wobei der Schwefel in Schwefelsäure übergeführt wird, während die Halogene zunächst als solche abgeschieden werden und bei Gegenwart von Silbernitrat in ihre unlöslichen Silberverbindungen übergehen. Man wägt die Substanz (in der Regel nicht mehr als 0.2 g) in einem engen 6—8 cm langen Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glase ab und lässt dasselbe in eine starkwandige, etwa 5 dm lange, mit 1 bis höchstens 2 ccm reiner Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.5 beschickte Röhre gleiten, welche ebenfalls aus schwer schmelzbarem Glase gefertigt ist und einen inneren Durchmesser von 12—14 mm besitzt; bei Halogenbestimmungen setzt man ferner noch eine solche Menge Silbernitrat zu, dass dieselbe sicher zur Bindung des ganzen Halogengehalts ausreicht. Die Röhre wird zu einer capillaren Spitze ausgezogen und

[1] Zeitschr. f. anal. Chem. **22**, 366. [2] Ebenda **24**, 455.
[3] Ann. **136**, 129.

zugeschmolzen, wobei man Sorge trägt, dass vor dem Zuschmelzen die Salpetersäure noch nicht mit der Substanz in Berührung kommt, darauf in eine unten geschlossene eiserne Schutzröhre (*b*) gesteckt und im Kanonenofen (Fig. 13) erhitzt. Letzterer wird derart aufgestellt, dass die vordere die offenen Enden der Schutzröhren enthaltende Seite *a* einer festen Wand zugekehrt ist; eine etwa während des Erhitzens eintretende Explosion kann dann keinen Schaden anrichten, da die Röhrensplitter zunächst gegen die Wand geschleudert werden. Es empfiehlt sich ferner, die Füsse des Kanonenofens fest auf den Tisch zu schrauben, da es zuweilen bei sehr heftigen Explosionen vorgekommen ist, dass der ganze freistehende

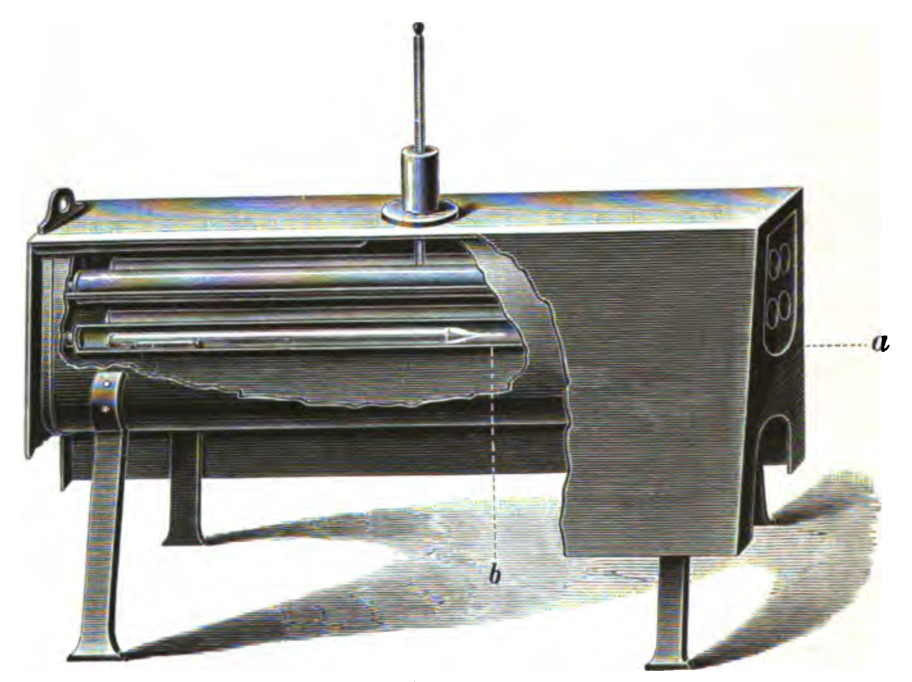


Fig. 13. **Kanonenofen.**

Ofen fortgeschleudert wurde. Für manche Substanzen genügt ein Erhitzen auf 150—200°, bei anderen ist eine mehrstündige, ja selbst mehrtägige Einwirkung bei 250—300° oder noch höheren Temperaturen erforderlich; es ist daher empfehlenswerth, in allen Fällen wenigstens eine Temperatur von etwa 300° zu erreichen; um ein Springen der Röhren bei diesen hohen Temperaturen zu vermeiden, erhitze man zunächst einige Stunden nur auf 180—200°, lasse dann erkalten, öffne die Röhre, lasse die schon reichlich durch Oxydation der Substanz gebildete Kohlensäure und die niederen Oxyde des Stickstoffs entweichen, schmelze wieder zu und erhitze jetzt mehrere Stunden auf 250—300°. Bei schwer oxy-

dirbaren Substanzen muss man die Temperatur so hoch steigern, als es bei voller Ausnutzung der Heizflammen möglich ist; man entfernt dann natürlich das die Temperatur anzeigende Quecksilberthermometer. Jede einzelne Substanz muss in Bezug auf die Dauer und Temperatur der Einwirkung, welche sie verlangt, studirt werden. — Das Oeffnen der starken Druck enthaltenden Röhren kann bei unvorsichtigem Operiren zu gefährlichen Explosionen Anlass geben, ist aber bei Einhaltung der folgenden Cautelen völlig gefahrlos. Man öffne niemals eine Röhre vor dem vollständigen Erkalten, lasse nur den obersten Theil aus der eisernen Schutzröhre herausgleiten und umwickle diesen bis auf die Spitze mit einem Handtuch. Eine etwaige Explosion während des Oeffnens verläuft dann gefahrlos, da die Splitter durch die eiserne Röhre und das Handtuch zurückgehalten werden. Da indess in vereinzelten Fällen auch die eiserne Schutzröhre bei Explosion der inneren Röhre geborsten ist, so ist es empfehlenswerth, die Hand, mit welcher man die eiserne Röhre fasst, durch einen starken ledernen Handschuh zu schützen. Die Spitze wird nun in der leuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners vorsichtig erwärmt, damit die in ihr enthaltenen Flüssigkeitstheilchen nach unten destilliren und nicht beim Oeffnen herausgeschleudert werden können; darauf erwärmt man in der nicht leuchtenden Flamme bis zum beginnenden Erweichen. Durch den von innen wirkenden Druck bläst sich die Spitze nun auf, und die Gase entweichen allmählich und gefahrlos durch die entstandene kleine Oeffnung. Man sprengt nun die Röhre unmittelbar unter der Spitze ab und spült den Inhalt mit Wasser in ein Becherglas. Bei Halogenbestimmungen hat man zunächst das Halogensilber zu filtriren und in bekannter Weise weiter zu behandeln und kann im Filtrat noch einen etwaigen Schwefelgehalt durch Fällung mit Bariumnitrat nachweisen und bestimmen; bei halogenfreien schwefelhaltigen Substanzen kann man unmittelbar nach starker Verdünnung mit Chlorbarium fällen oder auch vor der Fällung durch Eindampfen auf dem Wasserbade die überschüssige Salpetersäure vertreiben. Es sei daran erinnert, dass der schwefelsaure Baryt stets auf einen Gehalt an löslichen Bariumsalzen geprüft werden und nöthigenfalls durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure davon befreit werden muss.

In Verbindungen, welche sich nach der Carius'schen Methode nicht vollständig oxydiren lassen, bestimmt man den Schwefel zweckmässig durch Ueberführung in schwefelsauren Kalk, indem man die Substanz in einem einerseits zu einer Spitze ausgezogenen Verbrennungsrohr mit reinem Kalk gemischt unter Ueberleiten eines Sauerstoffstroms erhitzt. Der Röhreninhalt wird dann in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Chlorbarium gefällt.

Die Bestimmung der Halogene kann in allen Fällen durch Glühen der Substanz mit Kalk in einer am einen Ende rund geschmolzenen 3—4 dm langen Verbrennungsröhre (ohne Ueberleiten von Sauerstoff)

ausgeführt werden. In die Röhre wird zunächst etwas reiner Kalk, dann das Gemisch der Substanz mit Kalk, endlich eine längere Schicht reinen Kalks gebracht; man erzeugt dann durch Aufklopfen einen Canal und erhitzt auf dem Verbrennungsofen — vom vorderen Ende anfangend — allmählich zum Glühen. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt in Wasser geschüttet und mit Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt; man filtrirt von der ungelöst bleibenden Kohle und fällt im Filtrat das Halogen durch Silbernitrat. Bei der Analyse von jodhaltigen Substanzen würde in der sauren Lösung etwas Jod ausgeschieden werden; man versetzt dann vor der Filtration mit etwas schwefliger Säure, um das freie Jod wieder in Jodwasserstoffsäure überzuführen.

Empfehlenswerth ist endlich auch die Methode von BRÜGELMANN[1] zur Bestimmung der Halogene und des Schwefels. In einer beiderseits offenen Verbrennungsröhre wird die Substanz — in einem Schiffchen befindlich — im Sauerstoffstrom verbrannt; die Verbrennungsprodukte streichen über eine glühende Schicht reinen gekörnten Kalks und geben an diese ihren Gehalt an Halogenen oder Schwefelsäure ab. Man löst dann den Kalk in verdünnter Salpetersäure und fällt die Halogene durch Silbernitrat bezw. die Schwefelsäure durch Chlorbarium. Auch Phosphor und Arsen können in dieser Weise bestimmt werden.

Ueber andere Methoden vgl. u. A. SAUER[2], KLASON[3], WEIDEL und v. SCHMIDT[4], FAHLBERG und ILES[5], ZULKOWSKY und LEPÉZ[6].

4. Die Bestimmung von anderen Metalloïden oder Metallen.

Allgemein kann man die Bestimmung der übrigen Elemente, wenn sie sich in organischen Verbindungen vorfinden, auf die in der anorganischen Chemie üblichen Methoden zurückführen, indem man zunächst durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr die organische Verbindung zerstört und so eine Lösung herstellt, welche nur noch anorganische Stoffe enthält. In einigen Fällen führen aber auch einfachere Wege zum Ziel. Sehr häufig hat man z. B. die Salze der organischen Säuren mit den Alkalimetallen oder den alkalischen Erdmetallen zu analysiren; man braucht dann zur Bestimmung der Basis nur eine abgewogene Menge im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure zu übergiessen, abzurauchen und den Rückstand zu glühen; die organische Substanz wird zerstört, die Basis bleibt als Sulfat zurück und wird als solches gewogen. Silbersalze halogen- und schwefelfreier Säuren hinterlassen beim Glühen reines metallisches Silber; zur Silberbestimmung glüht man daher einfach eine abgewogene Menge im Porzellantiegel und wägt den Rückstand. Ebenso werden die Gold- oder Platindoppelchloride orga-

---

[1] Ztschr. f. anal. Chem. **15**, 1; **16**, 1.
[2] Ebenda **12**, 32 u. 178. [3] Ebenda **22**, 177. — Ber. **19**, 1910; **20**, 3065.
[4] Ber. **10**, 1131. [5] Ber. **11**, 1187. [6] Monatsh. **5**, 537; **6**, 447.

nischer Basen analysirt; man erhitzt zunächt im bedeckten Tiegel vorsichtig, damit nicht durch zu heftige Dampfentwicklung Substanzverlust entsteht, glüht dann bei Luftzutritt stärker und wägt das metallisch zurückbleibende Gold bezw. Platin.

5. **Die Bestimmung des Sauerstoffs.** Den Sauerstoffgehalt einer Verbindung bestimmt man fast immer auf indirectem Wege; nach Ermittelung des procentischen Gehalts an allen anderen Elementen summirt man die erhaltenen Werthe und nimmt die Differenz zwischen 100 und dieser Summe als Sauerstoffgehalt an. Eine leicht ausführbare Methode zur directen Bestimmung des Sauerstoffs wäre von grossem Werthe. Es sind verschiedene Methoden[1] vorgeschlagen, deren Princip darin besteht, dass die zur völligen Oxydation der Substanz erforderliche Menge Sauerstoff bestimmt wird. Bisher hat sich indess keine einzige allgemeinen Eingang in die Laboratorien verschaffen können; auf ihre Beschreibung sei daher hier verzichtet.

Berechnung der Formel einer Verbindung aus den bei ihrer Analyse gefundenen Zahlen.

Aus den bei der Analyse beobachteten Zahlen lässt sich zunächst, wie an einem Beispiel erläutert werden möge, der Procentgehalt an den einzelnen Elementen durch einfache Proportionen berechnen. Zur Analyse sei Essigsäure verwendet worden, und eine Verbrennung habe die folgenden Zahlen geliefert:

0·2046 g Substanz gaben 0.2985 g CO_2
und 0.1255 g H_2O

Da 44 Theile CO_2 12 Theile C enthalten, so hat man zur Umrechnung des gefundenen Gewichts Kohlensäure auf Kohlenstoff zunächst die Proportion:

$$0{\cdot}2985 : x = 44 : 12 = 11 : 3$$

$$x = \frac{3 \times 0{\cdot}2985}{11} = 0{\cdot}0814$$

Da 18 Theile Wasser 2 Theile Wasserstoff enthalten, so ergiebt sich das dem gefundenen Wasser entsprechende Gewicht Wasserstoff aus dem Ansatz:

$$0{\cdot}1255 : y = 18 : 2 = 9 : 1$$

$$y = \frac{0{\cdot}1255}{9} = 0{\cdot}0139$$

Zur Ermittelung des procentischen Gehalts hat man nun noch in die mit 100 multiplicirten Werthe von x und y mit der angewendeten Substanzmenge hineinzudividiren. Es ist also der Procentgehalt

[1] Baumhauer, Ztschr. f. anal. Chem. **5**, 141. — Ladenburg, Ann. **135**, 1. — Stromeyer, Ann. **117**, 247. — A. Mitscherlich, Ztschr. f. anal. Chem. **15**, 371.

$$\text{an Kohlenstoff } \frac{0 \cdot 0814 \times 100}{0 \cdot 2046} = 39 \cdot 78$$

$$\text{„ Wasserstoff } \frac{0 \cdot 0139 \times 100}{0 \cdot 2046} = 6 \cdot 79$$

Da die qualitative Prüfung ausser Kohlenstoff und Wasserstoff keine anderen Elemente in der Essigsäure nachweisen lässt, so ist man zu der Annahme berechtigt, dass der an 100 % noch fehlende Betrag den Sauerstoffgehalt darstellt. Demnach enthalten nach der Analyse 100 Theile Essigsäure:

39.78 Th. Kohlenstoff,
6.79 „ Wasserstoff,
53.43 „ Sauerstoff.

Es handelt sich nun darum zu berechnen, welchem Atomverhältniss die gefundenen Procentzahlen entsprechen. Zu diesem Zwecke dividirt man die für jedes einzelne Element gefundene Procentzahl durch das demselben zukommende Atomgewicht. So kommen wir zu den Zahlen:

$$\text{[für Kohlenstoff: } \frac{39 \cdot 78}{12} = 3 \cdot 315$$

$$\text{„ Wasserstoff: } \frac{6 \cdot 79}{1} = 6 \cdot 79$$

$$\text{„ Sauerstoff: } \frac{53 \cdot 43}{16} = 3 \cdot 34$$

Das Verhältniss dieser Quotienten ist das Atomverhältniss der Elemente in der Essigsäure; um es übersichtlicher auszudrücken, rechnet man es auf 1 Atom desjenigen Elements um, das in der geringsten Atomzahl vorkommt, in diesem Falle also auf 1 Atom Kohlenstoff. Es ergiebt sich auf 1 Atom C:

$$\frac{6 \cdot 79}{3 \cdot 315} = 2 \cdot 048 \text{ Atome H und } \frac{3 \cdot 34}{3 \cdot 315} = 1 \cdot 008 \text{ Atome O.}$$

Die Essigsäure besitzt demnach eine Zusammensetzung, welche durch die Formel CH_2O ausgedrückt werden kann. Freilich entsprechen die gefundenen Werthe nicht genau dem einfachen Verhältniss 1C:2H:1O, aber eine genaue Uebereinstimmung kann auch nicht erwartet werden, da alle analytischen Bestimmungen mit gewissen Fehlern behaftet sind. Man muss bei der Verwerthuug der Analysenzahlen diesem Umstand Rechnung tragen und namentlich berücksichtigen, dass der Wasserstoffgehalt fast immer etwas zu hoch gefunden wird (in der Regel um 0·1—0·2 %). Kohlenstoff findet man gewöhnlich um etwa 0·2 % zu niedrig, bei stickstoffhaltigen und schwefelhaltigen Substanzen dagegen leicht etwas zu hoch; Stickstoff und Schwefel werden in der Regel um 0·1—0·2 % zu hoch gefunden.

Die einfachste Formel, welche sich aus der Analyse einer Verbindung berechnen lässt, braucht nun aber nicht ihre wirkliche moleculare Zusammensetzung auszudrücken. Denn offenbar würde jedes beliebige Multiplum derselben einen gleichen Procentgehalt an den einzelnen Elementen erfordern. Auf Grund der analytischen Zahlen könnten wir z. B. für die Essigsäure statt der einfachsten Formel CH_2O mit demselben Recht die Formeln $C_2H_4O_2$, $C_3H_6O_3$, $C_4H_8O_4$ etc. aufstellen. Um unter diesen vielen verschiedenen Formeln, welche die Analyse einer Verbindung noch möglich lässt, diejenige auszuwählen, welche wirklich die Anzahl der zu einem Molecül vereinigten Atome angiebt, bedarf es einer Bestimmung der Moleculargrösse.

III. Ermittelung der Moleculargrösse.

A. Theorie der Moleculargewichtsbestimmung.

Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Moleculargrösse einer Verbindung liefert in der Regel das Studium ihrer einfachsten chemischen Umwandlungen. Die Essigsäure z. B. bildet in ihrer Eigenschaft als Säure Salze, indem Metallatome an Stelle von Wasserstoffatomen in ihr Molecül eintreten. Wäre die Molecularformel der Essigsäure wirklich CH_2O, so sollte man erwarten, dass es Salze von der Formel $CHMe^IO$ gäbe (Me^I: ein einwerthiges Metallatom). Allein die Analyse des essigsauren Silbers ergiebt $C_2H_3AgO_2$ als einfachste Formel für dieses Salz. Es ist demnach nicht die Hälfte des Wasserstoffgehalts durch Metallatome vertretbar, sondern nur ein Viertel; daraus ergiebt sich, dass mindestens vier Wasserstoffatome im Molecül der Essigsäure vorkommen. Jene Formel CH_2O, welche die Analyse der Essigsäure möglich erscheinen liess, ist damit ausgeschlossen; die einfachste Formel, welche sich mit dieser neuen Erfahrung in Einklang bringen lässt, ist $C_2H_4O_2$. Aber damit ist diese Formel als Molecularformel noch keineswegs bewiesen; die Essigsäure könnte ja eine mehrbasische Säure, z. B. eine zweibasische sein und demgemäss in ihrem Molecül zwei durch Metallatome vertretbare Wasserstoffatome enthalten; dann wäre ihre Molecularformel $C_4H_8O_4$ und diejenige des Silbersalzes $C_4H_6Ag_2O_4$. Ist diese Annahme richtig, so sollte man erwarten, dass auch ein Silbersalz von der Formel $C_4H_7AgO_4$ existirt: ein saures Salz, in welchem nur die Hälfte des vertretbaren Wasserstoffs durch Metall wirklich vertreten ist. Man kann daher zur Prüfung jener Annahme schreiten, indem man Bedingungen herstellt, welche zur Bildung eines solchen Salzes möglichst günstig sein sollten, und nun die Existenz desselben durch die Analyse zu beweisen sucht. In diesem Falle würde das nicht gelingen; auch wenn man überschüssige Essigsäure auf Silberoxyd wirken lässt, erhält man stets das Salz $C_2H_3AgO_2$. Jene Annahme wird daher unwahr-

scheinlich, die einfachste Formel der Essigsäure $C_2H_4O_2$, welche mit der Analyse des essigsauren Silbers vereinbar ist, gewinnt dagegen nun als Molecularformel einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Die Untersuchung der Zusammensetzung von Salzen kann so in vielen Fällen zur Moleculargewichtsbestimmung von Säuren dienen. Die Silbersalze eignen sich besonders für diesen Zweck, da bei ihnen die Bildung von übersauren Salzen (Verbindungen von 1 Mol. Salz mit 1 Mol. Säure, wie z. B. das Salz $KC_2H_3O + C_2H_4O_2$) nicht beobachtet ist.

In ähnlicher Weise, wie sich für Säuren aus der Zusammensetzung ihrer Metallsalze Schlüsse auf die Molecularformel ziehen lassen, kann man auch für basische Verbindungen die Salzbildung als Hülfsmittel heranziehen und aus der Zusammensetzung der Salze, welche sie mit Säuren bilden, den wahrscheinlichen Werth ihrer Moleculargrösse erschliessen. Besonders eignen sich hierzu die Doppelsalze der Chlorhydrate mit Platinchlorid, welche gewöhnlich nach dem Typus des Platinsalmiaks $2NH_3HCl + PtCl_4$ zusammengesetzt sind.

Bei indifferenten Verbindungen kann die Untersuchung von Substitutionsvorgängen oft schätzbare Aufschlüsse liefern. Für das Benzol z. B. liefert die Analyse als einfachsten Ausdruck seiner Zusammensetzung die Formel CH; nun lässt sich aus dem Benzol leicht ein Bromderivat herstellen, welches nach der Analyse die einfachste Formel C_6H_5Br besitzt; da in dieser Verbindung, welche Brombenzol genannt wird, das Brom sich wieder bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff durch Wasserstoff unter Rückbildung von Benzol ersetzen lässt, so ist mit Sicherheit anzunehmen, dass bei ihrer Bildung nur eine Substitution von Wasserstoff durch Brom erfolgt, und sich dabei keine complicirteren Vorgänge — wie z. B. eine Verkettung von Kohlenstoffatomen — abspielen. Wenn nun einem Substitutionsprodukte des Benzols die einfachste Formel C_6H_5Br zukommt, so kann das Benzol selbst unmöglich eine einfachere moleculare Zusammensetzung besitzen, als sie durch die Formel C_6H_6 ausgedrückt ist. Wohl aber kann sein Molecül eine noch grössere Zahl von Atomen in sich vereinigen; die Molecularformel des Benzols kann z. B. $C_{12}H_{12}$, diejenige des erwähnten Bromderivats $C_{12}H_{10}Br_2$ sein. Dann erscheint die Existenz eines weniger Brom enthaltenden Bromderivats $C_{12}H_{11}Br$ denkbar; man kann Versuche zu seiner Gewinnung anstellen, und aus dem Umstand, dass dieselben alle resultatlos verlaufen, darf man entnehmen, dass eine complicirtere moleculare Zusammensetzung, als die durch die Formel C_6H_6 ausgedrückte, für das Benzol unwahrscheinlich ist; mit Sicherheit ausschliessen kann man eine solche indessen auf diesem Wege nicht. Denn einerseits könnten wir ja, auch wenn wir noch so mannigfache Versuche zur Darstellung der Verbindung $C_{12}H_{11}Br$ anstellen, unglücklicherweise grade die richtigen Bedingungen verfehlen, andererseits dürfen wir gar nicht mit Bestimmtheit behaupten, dass die Existenz einer solchen Verbindung bei

einer der Molecularformel $C_{12}H_{12}$ entsprechenden Zusammensetzung des Benzols nothwendig wäre; Gründe, die uns unbekannt sind, können ja bewirken, dass die Substitution eines Wasserstoffatoms allein überhaupt nicht eintritt, vielmehr gleich die Substitution eines zweiten und damit die Bildung der Verbindung $C_{12}H_{10}Br_2$ nach sich zieht.

Wie in den eben besprochenen Beispielen, so lässt sich in allen Fällen aus dem chemischen Verhalten einer Verbindung nur ein Minimalwerth ihrer Moleculargrösse ableiten; man kann durch zweckmässig angestellte Versuche es unwahrscheinlich machen, dass die wirkliche Moleculargrösse ein Vielfaches dieses Werthes ist, aber man kann diese Möglichkeit niemals mit Sicherheit ausschliessen. Eine einwurfsfreie Bestimmung der Moleculargrösse kann auf chemischem Wege nicht geliefert werden; eine solche wird uns dagegen ermöglicht durch die Kenntniss der Beziehungen, welche zwischen dem Moleculargewicht einerseits und gewissen physikalischen Eigenschaften der Verbindungen andererseits bestehen.

Bis vor wenigen Jahren war die einzige physikalische Grundlage zur Bestimmung des Moleculargewichts die Messung des specifischen Gewichts im Gaszustand. Nach dem Gesetz Avogadro's enthalten gleiche Volume verschiedener Gase — gemessen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur — die gleiche Anzahl von Molecülen; die Gewichte solcher Volume müssen demnach zu einander in demselben Verhältniss stehen wie die Gewichte der einzelnen Molecüle der verschiedenen Gase. Bezieht man also die specifischen Gewichte der Gase bezw. Dämpfe auf Wasserstoff als Einheit, so hat man, da das Moleculargewicht des Wasserstoffs gleich 2 ist, jene Zahlen nur mit 2 zu multipliciren, um zu den Werthen des Moleculargewichts der betreffenden Verbindungen zu gelangen. Diese Methode der Moleculargewichtsbestimmung ist die zuverlässigste und wichtigste; bei ihrer Anwendung ist nur zu beachten, dass man die fragliche Verbindung unter Bedingungen untersucht, bei welchen sie wirklich als Gas betrachtet werden kann. Der Dampf der meisten Verbindungen ist unmittelbar oberhalb des Siedepunkts noch nicht normal, was sich darin zu erkennen giebt, dass er beim Erwärmen durch ein gewisses Temperaturintervall oberhalb des Siedepunkts eine grössere Ausdehnung zeigt, als die wirklichen Gasen, die ja alle denselben Ausdehnungscoefficienten besitzen, zukommt. Bei den meisten organischen Verbindungen genügt es, den Dampf 20—30° über den Siedepunkt zu erhitzen, um ihn in den normalen Gaszustand überzuführen. Untersucht man den Dampf unter solchen Bedingungen, dass er sich in einer grösseren Menge eines anderen Gases frei ausbreiten kann, so braucht man indessen meist die Versuchstemperatur nicht einmal soweit zu steigern, sondern erhält selbst noch 20—40° unterhalb des Siedepunktes normale Dampfdichtewerthe. Will man ganz sicher gehen, so ist es erforderlich, bei zwei verschiedenen Temperaturen die

Dampfdichte zu bestimmen; findet man dann die Dichte — bezogen auf Wasserstoff oder Luft von denselben Temperaturen — in beiden Fällen gleich, so ergiebt sich daraus, dass der Dampf zwischen diesen beiden Temperaturen dieselbe Ausdehnung wie ein wirkliches Gas besitzt und daher als ein solches betrachtet werden darf.

Zur Ausführung der Moleculargewichtsbestimmung auf diesem Wege ist eine ganze Reihe von Methoden der Dampfdichtebestimmung ausgearbeitet worden, deren nähere Beschreibung weiterhin folgt. Dieselben lassen an Bequemlichkeit der Ausführung und Schärfe der Resultate nichts zu wünschen übrig. Trotzdem genügt diese Art der Moleculargewichtsbestimmung nicht, da ihre Anwendbarkeit eine so sehr beschränkte ist. Denn die Mehrzahl der organischen Verbindungen kann überhaupt nicht ohne Zersetzung in den Gaszustand übergeführt werden und daher selbstverständlich nicht einer Dampfdichtemessung unterworfen werden.

Erst die physikalische Forschung der letzten Jahre hat eine umfassendere Grundlage für die Moleculargewichtsbestimmung geschaffen, indem sie einen gesetzmässigen Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften verdünnter Lösungen und dem Moleculargewicht der darin enthaltenen gelösten Stoffe aufdeckte. Auf Grund dieses Zusammenhangs lässt sich aus gewissen physikalischen Constanten einer Lösung ein Rückschluss auf das Moleculargewicht des gelösten Stoffes ziehen. Da nun die Eigenschaft der Löslichkeit eine weit verbreitetere ist als die Eigenschaft der Vergasbarkeit, so wird durch jene Beziehungen eine grosse Zahl von Substanzen der Moleculargewichtsbestimmung auf physikalischer Grundlage zugänglich gemacht, für welche bisher eine solche wegen ihrer Nichtflüchtigkeit unmöglich war.

Wir verdanken VAN 'T HOFF[1] und PLANCK[2] die theoretische Begründung jener Beziehungen, welche zum Theil schon vorher durch RAOULT auf experimentellem Wege erkannt waren. In dem „osmotischen Druck" erkannte VAN 'T HOFF eine Grösse, welche für gelöste Stoffe dieselbe Bedeutung hat wie der Gasdruck für gasförmige Stoffe. Der osmotische Druck kommt zur Erscheinung, wenn man eine Lösung von dem reinen Lösungsmittel durch eine Wand von solcher Beschaffenheit trennt, dass ihre Poren die Molecüle des Lösungsmittels ungehindert hindurchgehen lassen, dagegen die Molecüle des gelösten Stoffes zurückhalten. Man nennt derartige Wände „halbdurchlässig". Denkt man sich nun die Lösung eines Stoffes in einer halbdurchlässigen Zelle, letztere in ein grösseres Gefäss mit reinem Lösungsmittel eingetaucht, so tritt von aussen Lösungsmittel in die Zelle; dieser Eintritt veranlasst ein Steigen des Drucks im Inneren der Zelle und erreicht seine Grenze, wenn der Druck bis zu einem bestimmten Werth angewachsen ist. Dann

[1] Ztschr. f. physik. Chem. 1, 481. [2] WIEDEMANN's Ann. 32, 485.

ist ein Gleichgewichtszustand hergestellt, es dringt kein Lösungsmittel mehr in die Zelle ein. Der Druck, bei dem dieser Gleichgewichtszustand besteht, wird als der osmotische Druck der Lösung bezeichnet. Man kann den Gleichgewichtszustand auch derart hergestellt denken, dass auf die in der Zelle befindliche Lösung schon vom Augenblick des Eintauchens an z. B. durch einen Kolben der gerade ausreichende Druck ausgeübt wird, um den Eintritt des Lösungsmittels zu verhindern; so ergiebt sich die folgende Definition: Der osmotische Druck einer Lösung ist derjenige Druck, welcher auf eine von dem reinen Lösungsmittel durch eine halbdurchlässige Zelle abgetrennte Lösung ausgeübt werden muss, damit weder Lösungsmittel in die Zelle eintritt noch aus derselben austritt.

Für diesen osmotischen Druck gelten nun nach den theoretischen Entwickelungen von van 't Hoff, welche namentlich an Beobachtungen von Pfeffer und de Vries geprüft werden konnten, dieselben Gesetze wie für den Druck der Gase. Wie der Druck der Gase abhängig ist von der Anzahl der in einem Volum verbreiteten Gasmolecüle, so hängt der osmotische Druck ab von der Anzahl der in einem Volum der Lösung enthaltenen Molecüle des gelösten Stoffes. In demselben Mass wie diese Anzahl vergrössert oder verringert wird, steigt oder sinkt der osmotische Druck; d. h. der osmotische Druck ist proportional der Concentration. Wie der Druck der Gase unabhängig ist von der Zusammensetzung der Gasmolecüle und nur sich nach ihrer Anzahl regelt, so auch der osmotische Druck; die Natur der gelösten Substanz ist auf seine Grösse ohne Einfluss, nur die Zahl der in einer bestimmten Menge des Lösungsmittels gelösten Molecüle kommt in Betracht. Daher ist der osmotische Druck für Lösungen verschiedener Stoffe gleich, wenn diese Lösungen auf gleiche Mengen des Lösungsmittels eine gleiche Anzahl von Molecülen des gelösten Stoffes enthalten, d. h. wenn die Mengen der gelösten Stoffe im Verhältniss ihrer Moleculargewichte stehen (äquimoleculare Lösungen).

Mit dem osmotischen Druck steht eine Reihe von anderen Eigenschaften verdünnter Lösungen in theoretischem Zusammenhang, für welche sich nun ganz analoge Gesetze ergeben. Der Dampfdruck einer Flüssigkeit wird durch die Gegenwart gelöster Stoffe herabgesetzt; diese Dampfdruckverminderung ist ebenfalls ausschliesslich von der Anzahl der Molecüle abhängig, durch welche sie hervorgebracht wird; sie ist daher gleichfalls proportional der Concentration und für äquimoleculare Lösungen verschiedener Stoffe in demselben Lösungsmittel gleich. Mit der Dampfdruckverminderung steht in engem Zusammenhang die Siedepunktserhöhung, welche durch Auflösen einer Substanz in einer Flüssigkeit hervorgebracht wird; sie ist denselben Gesetzen unterworfen. Die Gegenwart gelöster Stoffe wirkt ferner bekanntlich auf den Erstarrungspunkt des Lösungsmittels erniedrigend ein; auch auf die Ge-

frierpunktserniedrigung lassen sich jene Gesetze übertragen; sie ist proportional der Concentration und nur abhängig von der Anzahl der gelösten Molecüle, nicht von ihrer Beschaffenheit.

Das Gesetz von Avogadro lässt sich in der Form aussprechen:

„Gase, welche im gleichen Volum bei gleicher Temperatur die gleiche Anzahl von Molecülen enthalten, üben gleichen Druck aus.“

Jene von van 't Hoff und Planck abgeleiteten Beziehungen stellen eine Erweiterung des Avogadro'schen Gesetzes auf den Zustand von Lösungen dar; sie lassen sich in den Satz zusammenfassen:

„Lösungen verschiedener Körper in derselben Flüssigkeit, welche in der gleichen Menge des Lösungsmittels die gleiche Anzahl von Molecülen der gelösten Stoffe enthalten, zeigen gleichen osmotischen Druck, demzufolge auch gleichen Dampfdruck, gleichen Siedepunkt und gleichen Gefrierpunkt.“

Schon mehrere Jahre vor der theoretischen Ableitung dieses Satzes hatte Raoult[1] die durch denselben ausgedrückte Gesetzmässigkeit bezüglich der Dampfdruck- und Gefrierpunktserniedrigung auf Grund umfassender Beobachtungen erkannt und hatte besonders die Messung der Gefrierpunktserniedrigung als Grundlage zur Bestimmung des Moleculargewichts vorgeschlagen. In der That ist von den vier Grössen, die auf Grund des obigen Gesetzes zur Moleculargewichtsbestimmung dienen können, die Gefrierpunktserniedrigung die am leichtesten messbare; die Bestimmung des osmotischen Drucks und der Dampfdruckverringerung ist vorläufig zu umständlich, um als stets bereites Hülfsmittel für die praktischen Zwecke des Chemikers in Betracht zu kommen. Für die Bestimmung der Siedepunktserhöhung ist schon eine bequemere Methode ausgearbeitet worden (vgl. S. 50—52), welche indessen an Leichtigkeit der Ausführung noch hinter der Bestimmung der Gefrierpunktsdepression zurücksteht. Letztere ist in der weiterhin (S. 47—49) näher zu beschreibenden Ausführungsform eine so einfache Operation, dass die Befürchtung nahe liegt, die „kryoskopische“ Methode der Moleculargewichtsbestimmung könne die „vaporimetrische“ ganz verdrängen. Es sei daher besonders hervorgehoben, dass die Moleculargewichtsbestimmung durch Dampfdichtemessung vorläufig noch einen grösseren Grad von Zuverlässigkeit beanspruchen darf, erstens weil sich ihr Princip schon in einer weit grösseren Zahl von Beispielen bewährt hat, zweitens weil bezüglich der Gefrierpunktsdepressionen gewisse gleich näher zu besprechende Anomalien beobachtet sind. Wo also eine Dampfdichtebestimmung durch die Flüchtigkeit der zu untersuchenden Verbindung überhaupt ermöglicht ist, sollte man sie nicht durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung ersetzen.

[1] Ann. ch. [5] **20**, 217; **28**, 133; [6] **2**, 66, 93, 99, 115; **4**, 401; **8**, 289, 317. — Compt. rend. **102**, 1307. — Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 355.

Die eben erwähnten Anomalien[1], welche man bezüglich der Gefrierpunktsdepressionen beobachtet hat, zeigten sich namentlich bei den Benzollösungen einer Reihe solcher Substanzen, welche Hydroxylgruppen (—OH) enthalten (Phenole, Alkohole, Säuren, Oxime). Die RAOULT'sche Moleculargewichtsbestimmung führt in diesen Fällen meist zu Werthen, die erheblich grösser sind als die sich aus der Dampfdichtemessung ergebenden. Die Werthe erweisen sich ferner als in hohem Grade abhängig von der Concentration der Lösung; die Gefrierpunktserniedrigung ist nicht mehr proportional der Menge der gelösten Substanz. Man findet vielmehr in concentrirten Lösungen die höchsten Zahlen für das Moleculargewicht und beobachtet bei abnehmender Concentration ein mehr oder weniger rasches Sinken, um in manchen Fällen bei genügender Verdünnung endlich zu dem normalen Werthe zu gelangen.

Dieser Befund braucht nicht nothwendigerweise dahin gedeutet zu werden, dass das RAOULT'sche Erstarrungsgesetz in diesen Fällen keine Gültigkeit besitze. Er erinnert an Erscheinungen, welche man bezüglich der Dampfdichten mancher nur sehr langsam in den normalen Gaszustand überführbarer Dämpfe — wie z. B. des Schwefels, der Ameisensäure und Essigsäure — beobachtet hat. Das Sinken der Dampfdichte mit wachsender Temperatur in den letztgenannten Fällen braucht man ja ebenfalls nicht auf eine Abweichung vom AVOGADRO'schen Gesetz zurückzuführen, sondern kann es durch die Annahme erklären, dass der Dampf bei Temperaturen, die nicht weit über dem Siedepunkt liegen, aus complexeren Molecülen bestehe, welche erst bei höheren Temperaturen vollständig in die einfachsten Molecüle gespalten werden. So kann man sich auch recht wohl denken, dass concentrirtere Lösungen complexere Molecüle enthalten, welche erst sehr allmählich bei abnehmender Concentration in die einfachsten Molecüle dissociirt werden[2].

So interessant demnach jene Erscheinung — die Richtigkeit der eben gegebenen Erklärung vorausgesetzt — für die Frage nach der Constitution von Lösungen werden kann, so verringert sie doch die Brauchbarkeit der kryoskopischen Methode für den Zweck, welchen der Chemiker mit einer Moleculargewichtsbestimmung verfolgt. Dem Chemiker ist es hierbei ja weniger um die Kenntniss der Moleculargrösse unter gewissen physikalischen Bedingungen zu thun, er will vielmehr die kleinste Menge der Verbindung erfahren, welche überhaupt noch mit allen chemischen Eigenschaften der Verbindung begabt existiren kann. Eine Auflösung in solche kleinsten Massentheilchen findet nach den bisherigen Erfahrungen

[1] Vgl. hierüber BECKMANN, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 715. — EYKMAN, ebenda **4**, 497. — PATERNÒ, ebenda **5**, 94; Ber. **22**, 1430.

[2] Neuerdings zieht VAN 'T HOFF (Ztschr. f. physik. Chemie **5**, 322) ausserdem zur Erklärung jener Anomalien den Umstand herbei, dass beim Ausfrieren von Lösungen öfters eine „feste Lösung" statt des reinen Lösungsmittels zur Ausscheidung kommt.

für die organischen Verbindungen mit sehr wenigen Ausnahmen bei der Vergasung stets statt, wenn man ihren Siedepunkt um 20—30 Grade überschreitet; bei der Lösung dagegen muss man nach den erwähnten Beobachtungen zuweilen zur Erreichung normaler Werthe bis zu Verdünnungsgraden hinabsteigen, welche in Anbetracht der geringen entsprechenden Werthe der Gefrierpunktsdepression genauere Bestimmungen nicht mehr zulassen.

Bei Lösungen in Eisessig sind derartige Anomalien bisher kaum bemerkt worden; dieselben Verbindungen, welche in Benzollösung jene abweichenden Werthe liefern, verhalten sich in Eisessiglösung ganz normal. Dem Eisessig scheint demnach als Lösungsmittel eine grössere dissociirende Kraft zuzukommen, als dem Benzol. Es ist daher empfehlenswerth, für die kryoskopische Methode, wo es angeht, Eisessig als lösendes Medium zu verwenden. Auch sollte man nicht versäumen sich zu versichern, ob eine Substanz, deren Constitution ähnlich derjenigen der zu untersuchenden Substanz ist, und deren Moleculargewicht man kennt, in dem benutzten Lösungsmittel normales Verhalten zeigt.

Es ist ferner unerlässlich, die Gefrierpunktsdepression bei verschiedenen Concentrationen zu bestimmen; nur wenn man annähernde Proportionalität zwischen Gefrierpunktsdepression und Concentration beobachtet, verdienen die für das Moleculargewicht ermittelten Werthe Vertrauen. Diese Sicherheitsmassregel entspricht vollkommen der Messung der Dampfdichte bei mehreren Temperaturen (vgl. S. 31—32), ist aber in Folge der oben erwähnten Umstände hier um so mehr geboten.

Es sei endlich bemerkt, dass Wasser niemals als Lösungsmittel für solche Verbindungen angewendet werden darf, deren wässrige Lösungen die Electricität leiten, wie Säuren, Basen und Salze. Electrolyte werden in wässrigen Lösungen zum Theil in ihre Jonen gespalten; man würde daher bei der Bestimmung ihres Moleculargewichts aus der Gefrierpunktsdepression viel zu niedrige Zahlen erhalten.

B. Praxis der Moleculargewichtsbestimmung.

1. Methoden der Dampfdichtebestimmung.

Für die Messung des specifischen Gewichts von Dämpfen steht eine grosse Zahl von Methoden zu Gebote. Ihre Brauchbarkeit für die Zwecke des Chemikers wird natürlich um so grösser sein, einen je höheren Grad von Exaktität sie zu erreichen erlauben; doch hängt dieselbe weit mehr von der raschen Ausführbarkeit der Methoden und dem Substanzaufwand, den sie erfordern, ab. Für den Zweck einer Moleculargewichtsbestimmung bedarf es nicht gerade besonders genauer Zahlen, da es sich ja in der Regel nur um eine Auswahl zwischen gewissen schon vorher bekannten und weit auseinanderliegenden Werthen handelt. Soll z. B. das Moleculargewicht des Benzols durch die Dampfdichte bestimmt

werden, so weiss man ja nach der S. 30—31 gegebenen Auseinandersetzung im Voraus, dass die Dampfdichte — auf Wasserstoff bezogen — entweder der Formel C_6H_6 entsprechend gleich 39, oder der doppelten Formel $C_{12}H_{12}$ entsprechend gleich 78 oder ein noch höheres Multiplum von 39 sein kann. Findet man nun z. B. die Dampfdichte gleich 43, so gestattet diese mit einem Fehler von 10 % behaftete Zahl noch immer eine sichere Beantwortung der gestellten Frage. Der Chemiker wird daher für seine Zwecke eine Methode, welche zwar keine sehr scharfen Zahlen giebt, aber in kurzer Zeit und mit einer geringen Substanzmenge ausgeführt werden kann, einer solchen vorziehen, welche nur geringe Fehler einschliesst, dafür aber einen grösseren Zeitaufwand oder erhebliche Opfer an der oft nur in geringer Menge zu beschaffenden Substanz bedingt. Aus diesem Grunde werden die klassischen Methoden der Dampfdichtebestimmung von Dumas und Gay-Lussac heute nur noch selten in den organischen Laboratorien ausgeführt; sie seien daher nur kurz in ihrem Princip erläutert.

Bei der Methode von Dumas wird das Gewicht des Dampfes bestimmt, welches unter bekannten Druck- und Temperaturverhältnissen ein bekanntes Volum erfüllt. Zu diesem Zweck benutzt man einen Glasballon von beistehender Form (Fig. 14), welcher zunächst offen gewogen wird. Man bringt nun eine solche Menge Substanz hinein, dass der Dampf derselben mehr als genügend ist, um alle Luft aus dem Ballon herauszutreiben, und erhitzt den Ballon in einem Bade etwa 20—30° über den Siedepunkt der Substanz. Die Substanz geräth dadurch in ein rasches Sieden, der Dampf verdrängt zunächst die Luft und tritt dann selbst durch die aus dem Bade herausragende capillare Spitze aus; letztere wird nun, wenn die Dampfentwicklung beendigt ist, mittelst einer Löthrohrflamme zugeschmolzen, die Temperatur des Bades und der Barometerstand notirt, und der Ballon nach dem Erkalten gewogen. Bei dieser zweiten Wägung ist Thermometer- und Barometerstand abzulesen; man reducirt mit Hülfe dieser Beobachtungen das gefundene Gewicht auf den luftleeren Raum und erfährt nun, nachdem man von dem reducirten Gewicht die durch die erste Wägung ermittelte Tara des Ballons abgezogen hat, das Gewicht des Dampfes, welches unter den Versuchsbedingungen nöthig war, um das Ballonvolum anzufüllen. Zur Bestimmung dieses Volums bricht man darauf die Spitze des Ballons unter Quecksilber ab; das Quecksilber dringt in den Ballon ein und füllt denselben, wenn bei dem Versuch alle Luft ausgetrieben war, vollkommen an bis auf den verschwindend geringen Raum, welcher von der condensirten Flüssigkeit beansprucht wird. Aus dem Gewicht des eingedrungenen Quecksilbers ergiebt sich durch Division mit 13·59 (spec. Gew. des Quecksilbers) das Volum des Ballons in

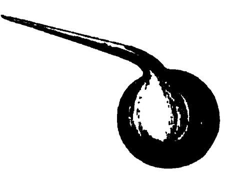


Fig. 14. Ballon zur Dampfdichte-Bestimmung nach Dumas.

Cubiccentimetern[1]. Die Methode ist zwar leicht ausführbar, erfordert aber so grosse Mengen von Substanz, dass ihre Anwendung nur bei Verbindungen, die sehr leicht zugänglich sind, möglich ist. — Eine Modification derselben, welche einen geringeren Substanzaufwand durch Verdampfen der Substanz im Vacuum erreicht, ist von HABERMANN[2] vorgeschlagen.

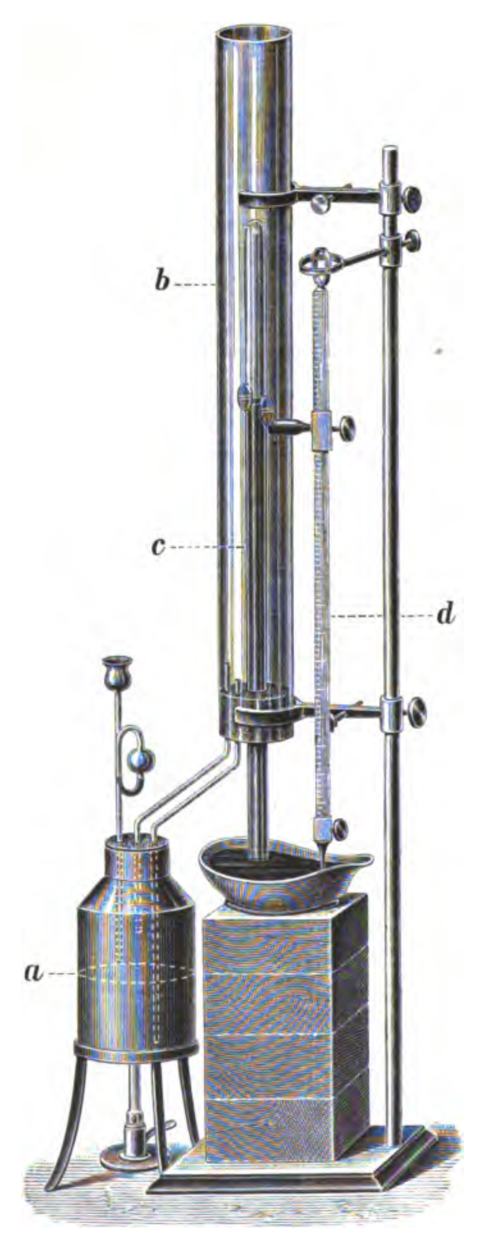


Fig. 15. Apparat zur Dampfdichte-Bestimmung nach A. W. v. HOFMANN.

Das Verfahren GAY-LUSSAC's beruht auf einem grade entgegengesetzten Princip; man geht von einem bekannten Gewicht der Substanz aus und ermittelt das daraus unter bestimmten Bedingungen gebildete Dampfvolum.

Dieser Methode ist von A. W. HOFMANN[3] eine ausserordentlich handliche Ausführungsform gegeben, welche noch den grossen Vortheil bietet, dass die Substanz in der Barometerleere — also bei einer weit unter ihrem Siedepunkt liegenden Temperatur — zur Verdampfung gebracht wird. Ein etwa 1 m langes graduirtes Barometerrohr *c* (Fig. 15) wird mit trockenem Quecksilber gefüllt und in einer mit Quecksilber gefüllten Porzellanwanne umgestülpt. Es ist von einem weiteren Glasmantel *b* umgeben; durch den dazwischen liegenden Raum strömt der Dampf von Wasser oder nöthigenfalls von Anilin (Siedepunkt 183°), welcher in dem Blechgefäss *a* entwickelt wird. Man lässt über das Quecksilber in die Barometerleere ein

[1] Vgl. über die Berechnung die Schrift von F. WIBEL: Principielle Irrthümer in der Erklärung, Ausf. u. Berechnung d. Dampfd.-Bestg. nach J. DUMAS (Hamburg 1890).

[2] Ann. 187, 341.

[3] Ber. 1, 198.

kleines mit eingeriebenem Stopfen versehenes Glasfläschchen aufsteigen, welches die abgewogene Menge der Substanz (etwa 0·1 g) enthält; der Stopfen wird herausgeschleudert, die Substanz verdampft und verdrängt dadurch das Quecksilber theilweise aus der Messröhre; wenn das Niveau des Quecksilbers nicht mehr sinkt, liest man das Volum des Dampfes und die Höhe des Quecksilberniveaus innerhalb der Röhre mittelst des Pendelkathetometers *d* ab; die Versuchstemperatur ergiebt sich aus der Siedetemperatur der Heizflüssigkeit, der Druck aus dem Barometerstand, von welchem die Tension der Quecksilberdämpfe und die Quecksilberhöhe innerhalb der Messröhre in Abzug gebracht werden muss. — Die Tension des Quecksilbers beträgt bei 100° 0·75 mm, bei 180° 11 mm. Die Quecksilberhöhe innerhalb der Messröhre ist zunächst — wenigstens zum Theil — bei erhöhter Temperatur beobachtet worden; man muss sie auf die Lufttemperatur reduciren, kann diese Reduction aber nur annäherungsweise ausführen, da nur ein Theil der Quecksilbersäule vom Dampf der Heizflüssigkeit, ein anderer von Luft umgeben ist, und die Säule daher keine einheitliche Temperatur besitzt. Es ist daher zweckmässiger, sich der folgenden Modification[1] zu bedienen, welche die direkte Messung der Quecksilbersäule bei Lufttemperatur gestattet: Die Barometerröhre wird auf eine dicke Kautschukplatte gestellt, welche auf eine Eisenscheibe gekittet ist; letztere liegt auf dem Boden der Quecksilberwanne und ist mit einem Handgriff versehen, der über das Quecksilberniveau ragt; in die Kautschukplatte ist an einer Seite eine Rinne eingeschnitten, durch welche während des Versuchs das Quecksilber in der Röhre mit dem Quecksilber in der Wanne communicirt. Sobald nun der Versuch beendigt ist, verschiebt man die Platte so, dass diese Communication aufgehoben ist. Man lässt dann erkalten und bestimmt die Höhe der Quecksilbersäule bei der Lufttemperatur.

Die auf Luft bezogene Dampfdichte ergiebt sich, wie leicht abzuleiten ist, aus der Formel:

$$D = \frac{S(1 + 0\cdot003665\,t)\cdot 760}{0\cdot001293\cdot V\cdot H},$$

wo S das Gewicht der Substanz,
V das abgelesene Dampfvolum,
t die Versuchstemperatur,
H die auf 0° reducirte Differenz zwischen Barometerhöhe einerseits und der Summe aus Quecksilbertension und innerer Quecksilberhöhe andererseits (Versuchsdruck)

bedeutet.

Da graduirte Röhren leicht beim Erhitzen springen, so ist es vortheilhaft, sich für den Versuch ungraduirter möglichst cylindrischer Röhren

---

[1] Hofmann, Ber. 9, 1304.

zu bedienen, nach dem Constantwerden des Dampfvolums den Stand der Quecksilbersäule durch Ankleben eines Papierstreifs zu markiren und das Volum, nachdem der Apparat wieder auseinandergenommen ist, durch Auswägen der Röhre bis zur Marke mit Quecksilber zu bestimmen.

Als eine Modification der Gay-Lussac'schen Methode kann auch die Bestimmung der Dampfdichte nach dem **Quecksilberverdrängungsverfahren** von V. Meyer[1] betrachtet werden. Dieselbe geschieht in einem etwa 35 ccm fassenden Glasgefäss, von der Form, wie es Fig. 16 zeigt; man bringt in dasselbe zunächst das die genau abgewogene Substanzmenge (etwa 0·05 g) enthaltende Glasfläschchen und wägt es mit demselben auf der Tarirwage nur auf Decigramme genau ab. Darauf giesst man Quecksilber in der Weise ein, dass das Fläschchen in den

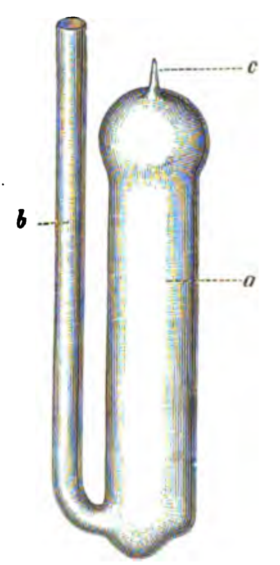


Fig. 16. Gefäss zur Dampfdichte-Bestimmung durch Quecksilber-Verdrängung.

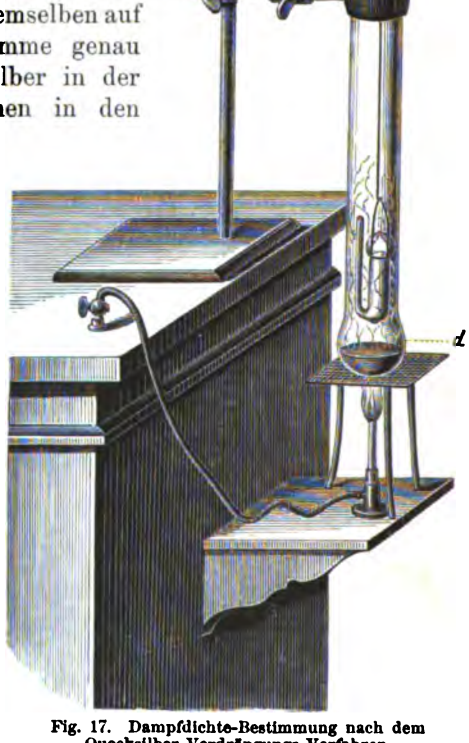


Fig. 17. Dampfdichte-Bestimmung nach dem Quecksilber-Verdrängungs-Verfahren.

Schenkel *a* steigt; ist der Schenkel *a* ganz mit Quecksilber angefüllt, so schmilzt man die Capillare bei *c* zu, füllt nun auch den offenen Schenkel *b*

---

[1] Ber. 10, 2068.

vollständig mit Quecksilber an und wägt wieder auf Decigramme genau. Nun wird das Gefäss in der durch Fig. 17 erläuterten Weise vertical in den Dampfmantel *d* eingehängt, in welchem man eine geeignete Heizflüssigkeit zum Sieden bringt. Die Substanz verdampft und verdrängt ein dem Dampfvolum gleiches Quecksilbervolum. Wenn kein Quecksilber mehr ausfliesst, hebt man den Apparat aus dem Dampfmantel, lässt erkalten und wägt ihn wieder auf Decigramme genau ab, um das Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers zu ermitteln. Man braucht nun zur Berechnung noch den Druck, unter dem der Dampf während des Versuchs gestanden hat; derselbe setzt sich zusammen aus dem Atmosphärendruck und der im Apparat selbst wirksamen Quecksilbersäule. Um letztere zu ermitteln, öffnet man nach dem Versuch die Capillare *c*, lässt durch geeignetes Neigen den Schenkel *b* sich ganz mit Quecksilber füllen und notirt nun die Differenz des Quecksilberstandes in den beiden Schenkeln. Als Versuchstemperatur kann man bei niedrig siedenden Flüssigkeiten ohne Weiteres den Siedepunkt der Heizflüssigkeit betrachten, nicht aber bei hochsiedenden Flüssigkeiten, da in diesem Falle durch den Einfluss des während des Versuches sich beimengenden Quecksilbers der Siedepunkt nicht unerheblich herabgedrückt wird; durch besondere Versuche ist festgestellt, dass unter diesen Bedingungen die Dampftemperatur bei Anwendung von Amylbenzoat gleich 253°, im Diphenylamindampf gleich 290° zu setzen ist. Ist nun:

S das Gewicht der angewandten Substanz,
T die Dampftemperatur,
t die Zimmertemperatur,
P der Barometerstand (auf 0° reducirt),
p die wirksame Metallsäule,
s die Tension der Quecksilberdämpfe bei der Dampftemperatur,
a das Gewicht der angewandten Metallmenge,
q das Gewicht Quecksilber, welches das Eimerchen fasst,
r das Gewicht der zurückbleibenden Metallmenge,

so ergiebt sich die auf Luft bezogene Dichte aus der Formel:

$$d = \frac{S(1 + 0\cdot003665\,T)7988000}{(P + p - s)[(a + q)(1 + 0\cdot0000303\{T - t\}) - r(1 + 0\cdot00018\{T - t\})](1 + 0\cdot00018\,t)}$$

Die Dampfdichte von Verbindungen, deren Siedepunkt dem des Quecksilbers nahe liegt oder denselben sogar übersteigt, kann man nach einem ähnlichen Verfahren[1] im Schwefeldampf (448°) bestimmen, wenn man das Quecksilber durch die Wood'sche Legirung aus 15 Thl. Bi, 8 Thl. Pb, 4 Thl. Sn und 3 Thl. Cd ersetzt, mit welcher man, da sie schon unter 70° schmilzt, fast ebenso bequem operiren kann. Man be-

[1] V. Meyer, Ber. 9, 1216.

nutzt in diesem Falle als Dampfdichtegefäss Kugeln von der in Fig. 18 abgebildeten Form. Man erhitzt die Legirung auf etwa 150—180°, lässt auf etwa 100° erkalten, füllt sie in die in einem siedenden Wasserbade befindliche Kugel ein und muss nun die Wägung und das Einbringen in das Heizbad ziemlich rasch ausführen, da bei vollständigem Erkalten die Kugel durch die Ausdehnung des Metalls bersten würde. Als Heizbad benutzt man einen eisernen Tiegel (*b*, Fig. 19) von ca. 400 ccm Inhalt, in welchen man 120—130 g Schwefel gebracht hat. Nach dem Einhängen des Gefässes mittelst des Drahthalters *c* schiebt man den mit einem radialen Schlitz versehenen Deckel *a* darüber und erhitzt mit einem starken Vierbrenner in einem gut ziehenden Abzug. Nach etwa 20 Minuten kommt der Schwefel in lebhaftes Kochen, und der aus dem Tiegel dringende Dampf entzündet sich zu langen Stichflammen. Man lässt das Kochen 4 Minuten andauern, löscht dann die Flamme, hebt die Kugel aus dem Tiegel und markirt in diesem Augenblick den Stand des Metalls in der Kugel durch Berühren mit einem Glasstab, an dessen Spitze ein Tropfen Siegellack angeschmolzen ist. — Die auf Luft bezogene Dichte ergiebt sich aus der Formel:



Fig. 18. Gefäss zur Dampfdichte-Bestimmung durch Verdrängung von WOOD'schem Metall.

$$d = \frac{S \cdot 1543500}{[P + {}^2/_3 p]\left\{\left(\frac{a}{9 \cdot 608} + q \cdot 0 \cdot 07\right) 1 \cdot 01 - \frac{v}{9 \cdot 158}\right\}},$$

in welcher die Buchstaben die gleiche Bedeutung wie in der für das Quecksilberverdrängungsverfahren gegebenen Formel (vgl. vorige Seite) besitzen.

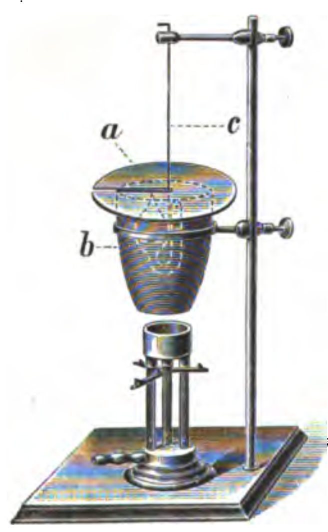


Fig. 19. Dampfdichte-Bestimmung durch Verdrängung von WOOD'schem Metall.

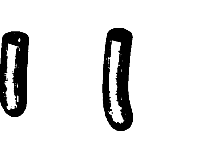


Fig. 20. Gefässchen zum Abwägen der Substanz.

Bei den beiden zuletzt beschriebenen Verfahren wägt man die Substanz, wenn sie fest ist, in Eimerchen, wenn sie flüssig ist, in Fläschchen ab, welche eine schwache Krümmung besitzen, damit sie leichter in die Kugelröhre eingeführt werden können (Fig. 20). Man muss dafür Sorge tragen, dass die Gefässchen ganz mit der Substanz angefüllt sind, damit nicht durch die Ausdehnung etwa zurückgebliebener Luftblasen erhebliche Fehler bedingt werden können. Man füllt dieselben daher am besten, indem man

sie an einen Platindraht bindet und in der in einem engen Reagensrohr geschmolzenen Substanz untertaucht. Der Rauminhalt dieser Gefässchen ist so klein, dass die in den obigen Gleichungen enthaltene Grösse *q* in der Regel vernachlässigt werden kann.

Weniger genau, aber rascher ausführbar als die beschriebenen Methoden ist das jetzt für den Zweck der Moleculargewichtsbestimmung besonders häufig angewendete Luftverdrängungsverfahren von V. u. C. Meyer[1]. Das Princip, ein Dampfvolum durch die Grösse des von ihm verdrängten Luftvolums zu messen, war schon früher von Bunsen, Dulong und Pfaundler angewendet worden. Praktisch brauchbar wird es in dem nun zu beschreibenden Verfahren dadurch, dass durch die Anwendung eines vorher erhitzten Gefässes die Versuchsdauer sehr kurz und die Kenntniss der Versuchstemperatur unnöthig wird, ein Vortheil, der namentlich für Bestimmungen bei sehr hohen Temperaturen (Glühhitze) in Betracht kommt. In ein mit trockener Luft gefülltes Glasgefäss, welches vorher auf eine zur raschen Verdampfung der Substanz ausreichende Temperatur erhitzt ist, wird die abgewogene Substanzprobe eingeworfen, und nun das Luftvolum ermittelt, das durch die Dampfbildung verdrängt wird und daher dem Dampfvolum gleich ist. Die Form des Gefässes (*b*) ist aus Fig. 21 ersichtlich; der untere

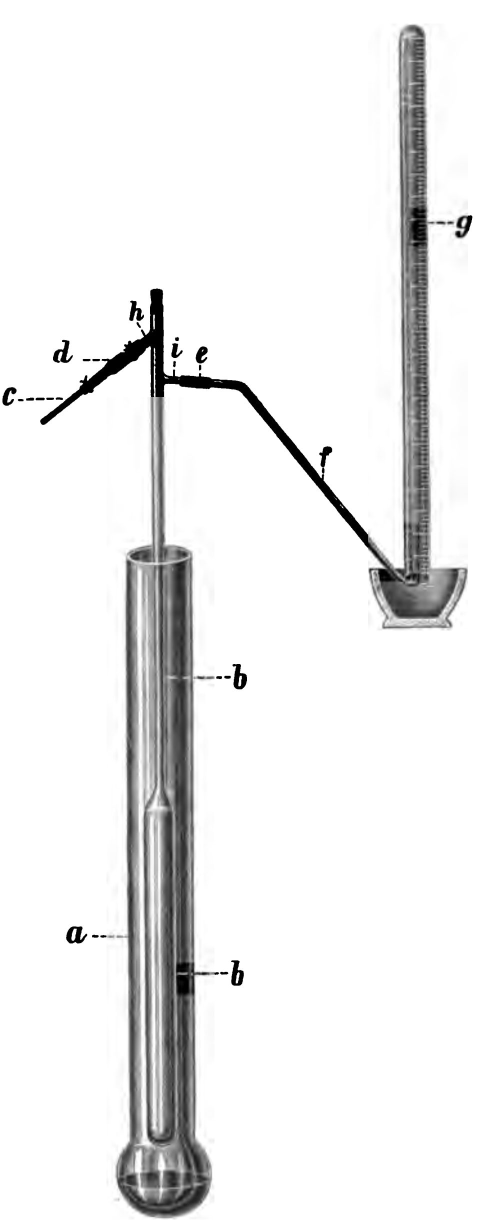


Fig. 21. Dampfdichte-Bestimmung nach dem Luftverdrängungs-Verfahren.

[1] Ber. 11, 1867 u. 2253.

weitere Theil besitzt einen Inhalt von etwa 200 ccm, die sich daran schliessende Röhre hat eine Länge von etwa 600 mm und eine Weite von 4 mm. In ihrem oberen Theile sind zwei Ansatzröhrchen (*h* u. *i*) angeschmolzen; an *i* wird durch den Kautschukschlauch *e* das gebogene Capillarrohr *f* angesetzt, dessen Ende unter Wasser taucht; in *h* ist ein kleiner Glasstab *c* durch einen Kautschukschlauch *d* mit Drathligaturen luftdicht in solcher Weise eingefügt, dass sein Ende bis zur gegenüberliegenden Wandung der Röhre *b* reicht, durch einen leisen Zug aber ganz in das Röhrchen *h* zurückgezogen werden kann. Auf diesen Glasstab legt man das Glasfläschchen, welches die abgewogene Substanzmenge enthält, oder, falls man es mit festen Substanzen zu thun hat, ein aus der geschmolzenen Substanz gefertigtes compactes gewogenes Stäbchen[1]. Man verschliesst das obere Ende der Röhre *b* luftdicht mit einem Kork und bringt nun die in dem äusseren Mantel *a* befindliche Heizflüssigkeit zum Sieden; die Dämpfe derselben umspülen das Dampfdichtegefäss, condensiren sich wieder im oberen Theile des Glasmantels und fliessen zurück. Ist die Temperatur im Inneren des Dampfdichtegefässes constant geworden, was man daran erkennt, dass aus dem Röhrchen *f* keine Blasen mehr entweichen, so schiebt man über *f* eine mit Wasser gefüllte Messröhre *g* und zieht den Glasstab *c* in *h* für einen Augenblick zur Seite. Infolgedessen fällt nun das Glasfläschchen mit der Substanz bezw. das aus der Substanz gefertigte Stäbchen auf den Boden des Dampfdichtegefässes, den man vor Beginn des Versuchs mit etwas ausgeglühtem Asbest oder Sand bedeckt hat, damit hierdurch keine Zertrümmerung bewirkt werden kann. Die Substanz beginnt nun nach etwa $^1/_4$ Minute zu verdampfen, ein dem Dampfvolum gleiches Luftvolum wird innerhalb kurzer Zeit ausgetrieben und sammelt sich in der Messröhre *g* an. Man bringt letztere nun in ein grösseres Wasserreservoir und liest nach einiger Zeit das Luftvolum *V*, die Temperatur des Wassers *t* und den Barometerstand *B* ab. Ist *w* die Tension des Wassers bei der Temperatur *t*, so ergiebt sich das Gewicht des verdrängten Luftvolums *P* in dem Ausdruck

$$P = \frac{V(B - w)\,0\cdot001293}{760\,(1 + 0\cdot003665\,t)}.$$

War *S* die angewendete Substanzmenge, so ist also die auf Luft bezogene Dichte:

$$D = \frac{S}{P} = \frac{S\cdot760\,(1\cdot003665\,t)}{V\cdot(B - w)\,0\cdot001293}.$$

[1] Vgl. R. Demuth u. V. Meyer, Ber. **23**, 313 Anm. — Sollen indess feste Substanzen bei Temperaturen untersucht werden, die sehr hoch über ihrem Schmelzpunkt liegen, so müssen sie in Eimerchen abgewogen werden, da es bei Anwendung von Stäbchen vorkommen könnte, dass letztere an den erwärmten Hals des Apparats anschmelzen (vgl. Ztschr. f. physik. Chem. **6**, 9 Anm).

Da Luft 14·435 mal schwerer als Wasserstoff ist, so ergiebt sich die auf Wasserstoff bezogene Dichte in dem Werth 14·435 *D*, das Moleculargewicht in dem Werth 28·87 *D*[1].

Voraussetzung für die Zuverlässigkeit der nach diesem Verfahren erhaltenen Werthe ist die Anwendung einer Substanzmenge, deren Dampf nicht mehr als höchstens die Hälfte der Glasbirne *b* (Fig. 21) erfüllt. Nur bei derart gewählten Substanzmengen kann man sicher sein, dass nicht schon während der allerdings nur kurzen Versuchsdauer eine Diffusion des Dampfes in die oberen kälteren Theile des Apparates stattfindet. Als Heizflüssigkeiten dienen gewöhnlich die folgenden Substanzen:

	Siedetemperatur:
Wasser	100°
Xylol	140°
Anilin	183°
Aethylbenzoat	213°
Thymol	230°
Amylbenzoat	261°
Diphenylamin	310°
Schwefel	448°
Phosphorphentasulfid . . .	530°

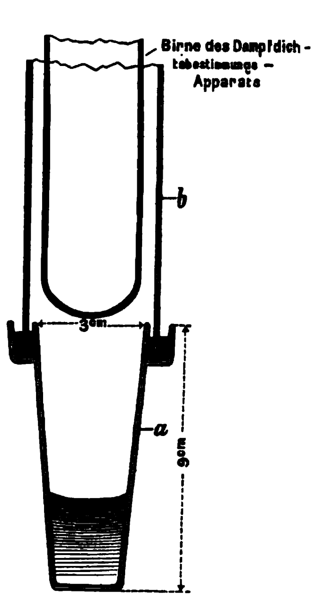


Fig. 22. Rinnentiegel zum Erhitzen hochsiedender Heizflüssigkeiten beim Luftverdrängungsverfahren.

Dieselben können natürlich durch beliebige andere ersetzt werden; ihre Siedetemperatur braucht nicht genau bekannt zu sein, sie brauchen auch nicht völlig rein zu sein, da ja für die Berechnung der Dampfdichte bei diesem Verfahren die Kenntniss der Versuchstemperatur nicht nöthig, vielmehr nur die Constanz der Temperatur innerhalb der kurzen Versuchsdauer erforderlich ist. Wendet man Wasser an, so bringt man es in einem gläsernen Mantel zum Sieden (*a*, Fig. 21); für hoch siedende Heizflüssigkeiten bedient man sich eines kleinen gusseisernen Tiegels, welcher mit einer Rinne versehen ist (Fig. 22). Die Heizflüssigkeit bringt man in den Tiegel *a*, in die Rinne setzt man ein weites cylindrisches Glasrohr *b* unter Dichtung mit etwas Quecksilber ein. Bei Temperaturen über 300° (Schwefel-, Schwefelphosphordampf) wendet man weite eiserne Röhren als Mantel an. Führt man das Verfahren bei diesen hohen Temperaturen aus, so ist es erforderlich, das Dampfdichtegefäss vorher mit reinem Stickstoff zu füllen, um einer theilweisen Oxydation des Dampfes vorzubeugen.

---

[1] Sehr zweckmässige Tabellen zur Erleichterung der Ausrechnung sind von G. G. Pond zusammengestellt (Amherst, Mass., U. S. A., 1886).

Die Methode der Dampfdichtebestimmung durch Luftverdrängung wird wegen ihrer grossen Bequemlichkeit gegenwärtig von den Chemikern fast ausschliesslich angewendet; es sei aber darauf hingewiesen, dass sie im Princip weniger genau ist als diejenige, welche auf der Verdrängung von Quecksilber beruht. Wo eine Substanz nur im luftverdünnten Raum unzersetzt flüchtig ist, benutzt man mit grossem Vortheil die Methode von A. W. Hofmann; wendet man bei diesem Verfahren nach Brühl ein Rohr von etwa 1·5 m Länge und 18 mm Weite an, so gelingt die Vergasung von gewissen Substanzen, die erst bei 250° sieden, schon im Wasserdampf, bei manchen Körpern, welche bis ca. 300° sieden, im Anilindampf. Hier ist indessen Ablesung mittelst Kathetometer und äusserste Genauigkeit erforderlich. Höher siedende Heizflüssigkeiten anzuwenden ist nicht gerathen, da bei höheren Temperaturen der Vortheil des Vacuums durch die rasch wachsende Tension der Quecksilberdämpfe grösstentheils aufgehoben wird[1].

Von verschiedenen Seiten — so von La Coste[2], Bott u. Macnair[3], Schall[4], Malfatti u. Schoop[5], Richards[6], Eykman[7] — sind Apparate vorgeschlagen worden, welche gestatten das Luftverdrängungsverfahren unter vermindertem Druck auszuführen. Doch haben diese Apparate, weil sie das Verfahren erheblich compliciren, bisher allgemeinere Verbreitung nicht gefunden.

Das Ziel, die Dampfdichte einer Substanz unterhalb ihrer Siedetemperatur zu bestimmen, lässt sich indessen nach R. Demuth und V. Meyer[8] auch unter Beibehaltung des einfachen Apparates zur Ausführung des Luftverdrängungsverfahrens und ohne Druckverringerung erreichen. Eine ähnliche Wirkung, wie durch die Herabsetzung des Druckes, wird durch die Verdünnung des Dampfes mit einem anderen Gase, wie sie ja bei jeder Dampfdichtebestimmung nach jenem Verfahren eintritt, ausgeübt. Man braucht daher nur die rasche Ausbreitung der eingeworfenen Substanz und die Vermischung ihres Dampfes mit dem den Inhalt der Birne erfüllenden Gase zu begünstigen, um auch bei Temperaturen, die 30—40° unter dem Siedepunkte des Untersuchungsobjects liegen, noch richtige Werthe zu erlangen. Es hat sich für diesen Zweck als besonders günstig erwiesen, die Birne vorerst mit Wasserstoff zu füllen, nicht, wie gewöhnlich, in einer Atmosphäre von Luft zu arbeiten. Die Birne erhält einen Inhalt von 100 ccm bei einem Durchmesser von 3 cm; ihr Boden wird abgeplattet, um die Ausbreitung der Substanz zu fördern. Der Stiel sei nicht über 4—5 mm weit. Der Boden darf in diesem Falle nicht mit Sand, Asbest

---

[1] Brühl, Ber. **9**, 1368; **12**, 197. [2] Ber. **18**, 2122. [3] Ber. **20**, 916, 1617.
[4] Ber. **20**, 1435, 1827, 2127; **21**, 100; **22**, 140; **23**, 919, 1703.
[5] Ztschr. f. physik. Chem. **1**, 159. [6] Chem. News **59**, 87.
[7] Ber. **22**, 2754. [8] Ber. **23**, 311.

oder dergleichen (vgl. S. 44) bedeckt werden, weil dann die Substanz aufgesaugt, und ihre Verdampfung sehr verlangsamt würde. Ein Schutz des Bodens ist bei Einführung der Substanz in der sogleich zu beschreibenden Weise überhaupt nicht nöthig; in Ausnahmefällen erreicht man ihn durch Einbringen kleiner Platinspiralen. Die Substanz wendet man in solcher Menge an, dass das verdrängte Gasvolum 9 bis 11 ccm beträgt. Ist sie fest und schmelzbar, so wird sie in Stäbchenform eingeführt. Bei Flüssigkeiten erreicht man die unbedingt erforderliche rasche Ausbreitung durch Anwendung von Eimerchen, welche aus Wood'schem Metall gefertigt sind; bei dem Hinabstürzen in den warmen Theil des Apparates schmilzt das Wood'sche Metall, die Flüssigkeit fliesst aus und kann nun rasch verdampfen. Nur wenn die Substanz Wood'sches Metall angreift, oder wenn man bei Temperaturen unterhalb seines Schmelzpunkts (60—80°) arbeitet, ist man zur Anwendung gläserner Eimerchen genöthigt. Letztere müssen kurz und weit sein, so dass sie sicher am Boden der Birne horizontale Lage annehmen und daher leichtes Ausfliessen gestatten. Man lüftet vor dem Einführen den Stopfen und bewirkt sogleich nach dem Hinabstürzen durch tüchtiges Klopfen an dem Halse der Birne das Ausfliessen der Substanz.

Wie bemerkt, ist für die Ausführung dieses Verfahrens das Arbeiten in einer Wasserstoff-Atmosphäre besonders vortheilhaft. Wo indess die Anwendung dieses Gases durch die Natur der Substanz ausgeschlossen sein sollte, kann man auch schwerere Gase — Luft, Stickstoff, selbst Kohlensäure — als Füllung der Birne benutzen. Da letztere weniger rasch als der Wasserstoff diffundiren, verläuft die Bestimmung allerdings langsamer, führt indess doch zu ziemlich genau stimmenden Resultaten[1].

2. Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung.

Für die Bestimmung der Gefrierpunkts-Erniedrigung zum Zwecke der Moleculargewichtsermittelung ist eine grössere Reihe von Apparaten vorgeschlagen worden. Der folgende von Beckmann[2] angegebene einfache Apparat (Fig. 23) ist besonders bequem und hat sich rasch in den chemischen Laboratorien eingebürgert.

Das mit seitlichem Stutzen versehene Glasgefäss *e* ist der eigentliche Gefrierapparat und dient zur Aufnahme des Lösungsmittels; es fasst bis zum Stutzen etwa 25 ccm; mittelst eines Korkes ist das in $^1/_{100}$-Grade getheilte Thermometer *f* eingesetzt; in einem seitlichen Ausschnitt desselben Korkes lässt sich der aus dickem Platindrath bestehende Rührer *g* auf und ab bewegen. Das weite Batterieglas *a* ist zur Aufnahme einer Kühlmischung bestimmt, deren Temperatur etwa 2—5° unter dem

[1] Vgl. Krause u. V. Meyer, Ztschr. f. physik. Chem. **6**, 5.

[2] Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 638.

Erstarrungspunkt der zu prüfenden Flüssigkeit erhalten wird; es ist ebenfalls mit einem Rührer *c* versehen und mit dem Blechdeckel *b* bedeckt. In letzterem hängt der Glascylinder *d*, in welchen durch einen Korkring der eigentliche Gefrierapparat *e* eingesetzt wird. Dieser Glascylinder *d* bleibt leer und hat nur den Zweck, den Einfluss der Kühlmischung auf die zu untersuchende Lösung zu mildern, indem er zwischen beiden eine schlecht leitende Luftschicht schafft.

Man wägt nun zunächst das Gefriergefäss *e*, in welches man einige scharfkantige Platinschnitzel gebracht hat, füllt ungefähr 15 g Lösungsmittel ein, trocknet den oberen Theil des Rohres mittelst Filtrirpapier, wägt wieder bis auf Centigramme genau und erfährt so die Menge des angewendeten Lösungsmittels. Darauf setzt man den Apparat zusammen und bestimmt die Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels. Nun wird durch den seitlichen Stutzen von *e* eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz eingeführt, und nach erfolgter Lösung der Gefrierpunkt aufs Neue bestimmt. Die Differenz der beiden beobachteten Zahlen ergiebt die Gefrierpunktserniedrigung.

Auf die Art der Ablesung der Gefriertemperatur ist besonderes Gewicht zu legen. Unter beständigem Rühren kühlt man die Flüssigkeit unter ihren Gefrierpunkt ab, trägt dann für den Beginn der Krystallabscheidung Sorge und beobachtet unter stets fortgesetztem Rühren den Gang des nun wieder steigenden Quecksilberfadens im Thermometer; der höchste Stand, der jetzt von demselben erreicht wird, giebt den Gefrierpunkt an. Es ist darauf zu achten, dass die Ueberkühlung vor Eintritt der Krystallisation nicht den Betrag von etwa $0 \cdot 1 - 0 \cdot 2^{0}$ überschreitet; aus diesem Grunde ist das Gefriergefäss mit Platinschnitzeln beschickt, deren scharfe Kanten den Beginn des Gefrierens begünstigen sollen; nöthigenfalls bewirkt man die Krystallisation durch Einbringen eines kleinen Partikelchens des gefrorenen Lösungsmittels. Bei zu starker Ueberkühlung würden sich grössere Mengen des Lösungsmittels an der Wand des Gefässes plötzlich in starken Krusten oder Klumpen abscheiden; die zurück-

Fig. 23. Beckmann's Apparat zur Bestimmung der Gefrierpunkts-Erniedrigung.

bleibende Lösung wird dadurch concentrirter und zeigt demgemäss einen zu niedrigen Gefrierpunkt. Die Beobachtung ist nur dann zuverlässig, wenn das Gefrieren mit der Abscheidung feiner Kryställchen im Innern der Flüssigkeit beginnt. Niemals verlasse man sich auf eine einzige Ablesung, sondern thaue nach der ersten Beobachtung den Inhalt des Gefriergefässes wieder auf und schreite zu einer zweiten und dritten Controllbestimmung.

Das Thermometer ist in $^1/_{100}$-Grade getheilt und kann daher nur wenige Grade umfassen, wenn es nicht unhandlich lang werden soll. Würde man Thermometer gewöhnlicher Construction anwenden, so wäre man demnach genöthigt, für jedes Lösungsmittel (z. B. für Wasser, Benzol, Eisessig) je ein besonderes Thermometer zu verwenden. Da es sich hier indess nicht um die Bestimmung von absoluten Temperaturen, sondern nur von Temperaturdifferenzen handelt, so lässt sich dieser Uebelstand in folgender Weise umgehen. An die Capillare des Thermometers *f*, dessen Scala in $^1/_{100}$-Grade getheilt ist, etwa 6 Grade umfasst und mit einer willkürlichen Bezifferung versehen ist, schliesst sich oben ein kleines Quecksilberreservegefäss *h* an. Der gesammte Quecksilbervorrath des Thermometers ist so gross, dass bei 0° die Capillare bis zum oberen Theil der Scala angefüllt ist. Will man bei höheren Temperaturen — z. B. bei 16° — Bestimmungen machen, so erwärmt man das Instrument auf etwa 17—18°; ein Theil des Quecksilbers tritt nun in das Reservegefäss und kann durch einen kurzen Stoss auf dessen Boden geschleudert und somit von dem Faden in der Capillare abgetrennt werden. Das Instrument ist jetzt so vorgerichtet, dass der Quecksilberstand bei Temperaturen zwischen etwa 11—17° auf der Scala ablesbar ist, und in derselben Weise könnte es für beliebige andere Temperaturen passend eingestellt werden.

Wie bereits früher bemerkt (S. 36), darf man sich nicht mit der Bestimmung bei e i n e m Concentrationsgrad begnügen, sondern muss die verschiedenen Concentrationen entsprechenden Werthe der Gefrierpunktsdepression ermitteln. Man braucht dazu nicht mehrere Versuche anzustellen; nachdem man den durch Zusatz der ersten gewogenen Substanzmenge bedingten Gefrierpunkt in mehreren Ablesungen festgestellt hat, bringt man in die wieder aufgethaute Lösung eine zweite gewogene Substanzmenge ein, bestimmt jetzt den Gefrierpunkt der concentrirteren Lösung und kann nun noch ein drittes, viertes Mal u. s. f. neue gewogene Substanzmengen zufügen, um den Gefrierpunkt bei immer wachsender Concentration zu erfahren. Die Menge der einzuführenden Substanz bemisst man zweckmässig derart, dass man eine Versuchsreihe erhält, welche sich über Erniedrigungen von etwa 0·2° bis 2° erstreckt.

Um aus den beobachteten Gefrierpunktsdepressionen die Moleculargrösse zu erfahren, dient die folgende einfache Rechnung. Ist *l* die Menge des Lösungsmittels, *p* die Menge der Substanz, welche darin ge-

löst die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung c hervorruft, so muss in 100 g Lösungsmittel zur Erreichung der gleichen Depression die Menge $\frac{100\,p}{l}$ aufgelöst werden. Bezeichnet man nun mit T die „moleculare Depression" für das benutzte Lösungsmittel — d. i. die Constante, welche die Gefrierpunktsdepression angiebt, die durch ein Gramm-Molecül des gelösten Stoffes in 100 g Lösungsmittel bewirkt würde, — so hat man zur Berechnung des Moleculargewichtes M die Proportion:

$$\frac{100\,p}{l} : M = c : T,$$

woraus sich ergiebt:

$$M = \frac{100\,p \cdot T}{l \cdot c}$$

Der Werth der Constante T kann für

Benzol . . . . = 49°
Eisessig . . . . = 39°
Wasser . . . . = 19°

angenommen werden.

Ueber die Moleculardepression einer Reihe anderer Lösungsmittel von höherem Schmelzpunkt vgl. Eykman[4].

Apparate zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung sind ferner von Auwers[1], Hollemann[2], Hentschel[3], Eykman[4], v. Klobukow[5] angegeben werden.

Fabinyi[6] schlägt vor, statt der Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung die Depression des Schmelzpunkts, welche die zu untersuchende Substanz — einer anderen Substanz, z. B. Naphtalin, in gewissen Mengen zugesetzt — hervorbringt, zur Moleculargewichtsbestimmung zu benutzen. Die Einzelheiten seines Verfahrens, welches mit sehr geringen Substanzmengen ausgeführt werden kann, vgl. im Original.

3. Bestimmung der Dampfdruckverminderung bezw. Siedepunktserhöhung.

Eine für die Laboratoriumspraxis verwerthbare Methode zur Bestimmung der Dampfdruckverminderung für den Zweck der Moleculargewichtsbestimmung ist von Will und Bredig[7] ausgearbeitet. Ihr Princip besteht darin, dass man die Menge des Dampfes durch Wägung ermittelt, welche an ein bestimmtes Luftvolum beim Durchleiten durch die zu untersuchende Lösung abgegeben wird.

Weit bequemer indess als die Dampfdruckverminderung lässt sich, wie Beckmann[8] gezeigt hat, die Siedepunktserhöhung ermitteln, welche das Lösungsmittel durch Auflösen der zu untersuchenden Substanz er-

---

[1] Ber. 21, 701. [2] Ber. 21, 860. [3] Ztschr. f. physik. Chemie 2, 306.
[4] ebenda 2, 964; 3, 113 u. 203; 4, 497.
[5] ebenda 4, 10. [6] ebenda 3, 38. [7] Ber. 22, 1084.
[8] Ztschr. f. physik. Chemie 4, 532.

fährt. Die Fig. 24 zeigt den von ihm für die Bestimmung des Moleculargewichts auf dieser Grundlage construirten Apparat.

Als Siedegefäss dient das dreifach tubulirte Kölbchen *A*, durch dessen Boden ein dicker Platindraht *s* geführt ist; man giebt in dasselbe etwa bis zur halben Höhe ein grobkörniges Füllmaterial (z. B. Glasperlen oder Tarirgranaten). Der Platindraht und das Füllmaterial haben den Zweck, ein regelmässiges Sieden und damit eine constante Einstellung der Temperatur herbeizuführen. Man befestigt nun in dem weiteren Tubulus das Thermometer so, dass es das Füllmaterial fast berührt, im mittleren Tubulus das Rückflussrohr *B* derart, dass das Dampfloch *d* als der Weg für die Dämpfe zum Kühler frei bleibt, und das Rohr noch etwa 1 cm oberhalb des Füllmaterials und nicht in unmittelbarer Nähe des Thermometers mündet. Darauf tarirt man den mit Korken verschlossenen Apparat auf Centigramme genau, beschickt ihn mit so viel Lösungsmittel, dass das Thermometergefäss ganz eingetaucht ist, und stellt durch nochmalige Wägung das Gewicht des eingefüllten Lösungsmittels fest. Nachdem man das Siedegefäss nun mit einem Mantel *M* von Asbestgewebe, welcher oben mit Watte ausgestopft wird, umhüllt und an dem durch ein Chlorcalciumrohr geschützten metallenen Kugelkühler *E* (vgl. Fig. 46*c* auf S. 110) befestigt hat, bringt man durch Erhitzen auf einer Asbestplatte die Flüssigkeit zum Sieden und beobachtet den Siedepunkt des reinen Lösungsmittels. Man füllt nun durch den Tubus *C* eine abgewogene Menge der zu untersuchenden Substanz in das siedende Lösungsmittel ein und beobachtet die dadurch hervorgerufene Siedepunktserhöhung; nach dieser ersten Beobachtung wird sofort neue Sub-

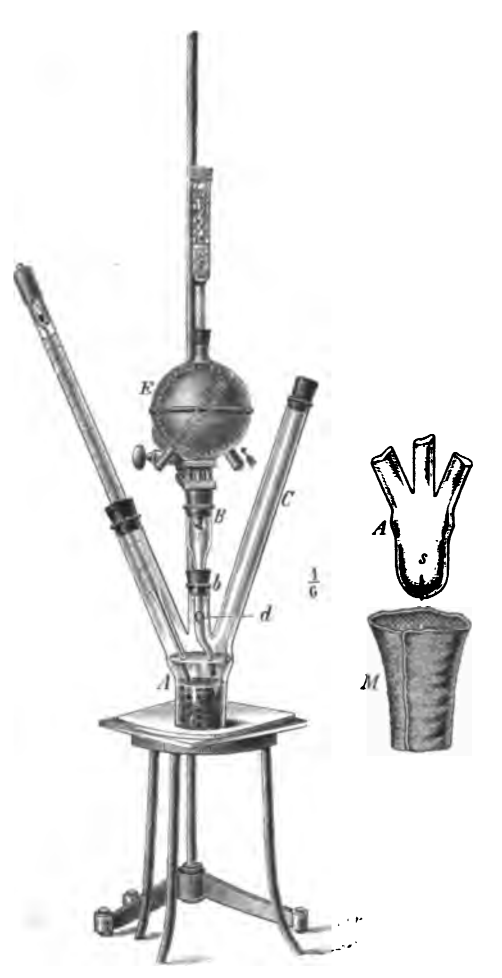


Fig. 24. Beckmann's Apparat zur Bestimmung der Siedepunkts-Erhöhung.

stanz zugegeben, die Siedepunktserhöhung bei der neuen Concentration beobachtet, ein drittes Mal Substanz zugeführt u. s. f. Ist die letzte Temperaturerhöhung abgelesen, so entfernt man die Heizvorrichtung sammt Asbestmantel und lässt das Kölbchen am Kühler erkalten. Nach dem Abnehmen vom Kühler wird nun durch eine nochmalige Wägung die der Berechnung zu Grunde zu legende Concentration bestimmt. Bei correctem Arbeiten findet man jetzt das Gewicht des Lösungsmittels nur um wenige Decigramme geringer, als dessen eingewogene Menge[1].

Die Berechnung des Moleculargewichts aus der beobachteten Siedepunktserhöhung ist ganz analog, wie bei dem kryoskopischen Verfahren (S. 49—50). Die dort gegebene Formel:

$$M = \frac{100\, p \cdot T}{l \cdot c}$$

liefert auch hier das Moleculargewicht, wenn man mit p die Menge der gelösten Substanz, mit l die Menge des Lösungsmittels, mit c die beobachtete Siedepunktserhöhung, mit T die „moleculare Siedepunktserhöhung" des benutzten Lösungsmittels bezeichnet. Letztere besitzt für Aether den Werth von 21·05°, für Schwefelkohlenstoff den Werth von 23·75°.

Zweites Kapitel.

Die Ermittelung der rationellen Zusammensetzung von organischen Verbindungen.

(Aeltere Auffassungsweisen: Radicaltheorie und Typentheorie. — Atomverkettungstheorie. — Ermittelung der Constitution der Alkohole, Aether, Carbonsäuren, Aldehyde und Ketone. — Stereochemie.)

Von den vier Fragen, deren Beantwortung am Beginn des vorigen Kapitels als nothwendig zur Ermittelung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen verlangt wurde, können die drei ersten nach den daselbst beschriebenen Methoden gelöst werden. Es bleibt uns zu besprechen, auf welchem Wege die letzte Frage, welche das Problem der rationellen Zusammensetzung oder der Constitution der chemischen Verbindungen einschliesst, einer Lösung nahe gebracht werden kann.

Wenn wir die Umwandlungen der Verbindungen in einander verfolgen, so sehen wir oft, wie in einer Reihe von Umsetzungen ein grösserer zusammengesetzter Bestandtheil von den Veränderungen, die in der molecularen Zusammensetzung hervorgebracht werden, unberührt bleibt.

---

[1] In Bezug auf zahlreiche bei der Ausführung des Verfahrens zu beachtende Massregeln — namentlich die Regulirung der Wärmezufuhr und die Ablesung des Thermometerstandes — muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Einen solchen Atomcomplex, welcher — nicht unähnlich einem Elementaratom — den chemischen Eingriffen in einer grösseren Zahl von Reactionen Stand hält, sich von den mit ihm verbunden gewesenen Atomen trennt, um an sich unverändert mit anderen Atomen zu einer neuen Verbindung zusammenzutreten, nennt man ein Radical. Die Erkenntniss der Bedeutung der Radicale für eine rationelle Auffassung der organischen Verbindungen wurde hauptsächlich durch die klassischen Arbeiten von GAY-LUSSAC[1] über das Cyan (1815), von LIEBIG und WÖHLER[2] über das Benzoyl (1832), von BUNSEN[3] über das Kakodyl (1839) gefördert. Unter dem Einfluss dieser Untersuchungen erstarkte die Radicaltheorie[4], welche namentlich von BERZELIUS, LIEBIG und DUMAS ausgebildet wurde und der Entwickelung unserer Wissenschaft äusserst förderlich gewesen ist, wenn sie sich auch nicht dauernd zu behaupten vermocht hat. An dem Beispiel der Verbindungen der Benzoësäurereihe sei der Begriff des Radicals etwas näher erläutert. Aus dem Bittermandelöl C_7H_6O (Benzaldehyd) entsteht durch Oxydation die Benzoësäure $C_7H_6O_2$, aus letzterer durch Einwirkung von Chlorphosphor das Benzoylchlorid C_7H_5OCl, welches einerseits durch Reduction, indem das Chloratom gegen Wasserstoff ausgetauscht wird, in das Bittermandelöl zurückverwandelt werden kann, andererseits durch Austausch des leicht beweglichen Chloratoms bei der Einwirkung von Wasser wiederum Benzoësäure liefert:

$$C_7H_5OCl + H_2 = C_7H_5O \cdot H + HCl \cdot$$
$$C_7H_5OCl + H \cdot OH = C_7H_5O \cdot OH + HCl.$$

Es ist daher ersichtlich, dass die Atomgruppe C_7H_5O — das Radical Benzoyl —, welches im Molecül des Benzoylchlorids mit einem Chloratom vereinigt ist, auch einen Bestandtheil der Molecüle des Benzaldehyds und der Benzoësäure bildet. Der Benzaldehyd erscheint als Benzoylwasserstoff $C_7H_5O \cdot H$, die Benzoësäure als Benzoylhydroxyd $C_7H_5O \cdot OH$. Bei einer grossen Zahl anderer Umsetzungen, deren nähere Besprechung hier zu weit führen würde, lässt sich ebenfalls der Uebertritt des Benzoylradicals von einer Verbindung in eine andere verfolgen.

Das Aufsuchen der Radicale, welche sich in gewissen Reactionsfolgen unverändert erhalten, ist bis heute eines der wichtigsten Hülfsmittel zur Erforschung der chemischen Constitution geblieben. Doch ist für uns die Erkenntniss der Radicale eben nur ein Hülfsmittel und nicht, wie zur Zeit der Radicaltheorie, das Endziel der Constitutionsbetrachtung. Wir können in den Radicalen nicht mehr etwas den Elementar-

---

[1] Ann. ch. **95**, 136. [2] Ann. **3**, 249.
[3] Ann. **31**, 175; **37**, 1; **42**, 14; **46**, 1.
[4] Die geschichtliche Entwickelung der Constitutionslehre kann hier nur flüchtig geschildert werden. Ausführliche Darstellungen finden sich in den historischen Werken von LADENBURG, Entwickelungsgeschichte der Chemie (2. Aufl., Braunschweig 1887) und E. v. MEYER, Geschichte der Chemie (Leipzig 1889).

atomen durchaus Vergleichbares erblicken; denn wir wissen, dass es von der Auswahl der Reactionen, die wir unseren Betrachtungen zu Grunde legen, abhängt, welche Atomgruppen sich uns als etwas Zusammengehöriges zu erkennen geben. Die Benzoësäure z. B. enthält nach gewissen anderen genetischen Beziehungen ein Radical C_6H_5, das „Phenyl“ genannt wird; sie lässt sich aus dem Anilin, welches eine Verbindung des Phenylradicals mit dem Amidrest NH_2 darstellt, gewinnen, indem man zunächst den Amidrest durch das Cyanradical CN ersetzt und in dem so entstehenden Benzonitril die Cyangruppe durch Abspaltung des Stickstoffs in die Carboxylgruppe CO_2H überführt:

$C_6H_5 \cdot NH_2$ Anilin; $C_6H_5 \cdot CN$ Benzonitril; $C_6H_5 \cdot CO_2H$ Benzoësäure.

Destillirt man die Benzoësäure mit Kalk, so resultirt unter Abspaltung von Kohlensäure die Verbindung des Phenylradicals mit Wasserstoff: das Benzol $C_6H_5 \cdot H$. Wie sich demnach aus den vorher geschilderten Reactionen auf die Gegenwart eines Radicals C_7H_5O (Benzoyl) schliessen liess, so giebt sich in den jetzt betrachteten Reactionen das Phenylradical C_6H_5 als nicht wechselnder Bestandtheil zu erkennen. Beide Befunde sind für die Frage nach der Constitution der Benzoësäure von hoher Bedeutung, keiner derselben löst dieselbe in ausreichender Weise.

Die Radicaltheorie (etwa von 1830—1845) beleuchtete die Beziehungen, welche zwischen Verbindungen von durchaus abweichendem chemischen Charakter infolge des Vorkommens desselben Radicals bestehen. Die ihr später folgende Typentheorie (etwa von 1848—1858), welche sich hauptsächlich auf Experimentaluntersuchungen von Wurtz, A. W. Hofmann und Williamson stützte, von Dumas begründet wurde, ihre Ausbildung aber in erster Linie Gerhardt verdankt, fasste in glücklicher Weise die verschiedene Radicale enthaltenden Verbindungen von ähnlichem chemischen Charakter unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammen. Alle organischen Verbindungen wurden nach dieser Lehre auf eine geringe Anzahl von der anorganischen Chemie entnommenen Typen bezogen. Zunächst wurden die vier Typen:

Wasserstoff:	Chlorwasserstoff:	Wasser:	Ammoniak:
$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$	$\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$	$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O$	$\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} N$

aufgestellt.

Auf den Typus Wasserstoff konnten die Kohlenwasserstoffe bezogen werden:

$\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}$ Aethylwasserstoff; $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}$ Methyläthyl.

Dem Typus Chlorwasserstoff gehörten die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe, die Säurechloride, die Nitrile an:

$\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}$ Aethylchlorid; $\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}$ Acetylchlorid;

$\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}$ Benzoylchlorid; $\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}$ Propionitril.

Der Wassertypus umfasste die Alkohole, Säuren, Säureanhydride und Ester:

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Aethylalkohol; $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$ Essigsäure;

$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$ Benzoësäure; $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ Essigsäureanhydrid;

$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ Benzoësäureäthylester; $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ Essigester;

der Typus Ammoniak endlich die Amine und Säureamide:

$\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$ Methylamin; $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$ Aethylamin;

$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\H\end{matrix}\right\}N$ Dimethylamin; $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H_2\end{matrix}\right\}N$ Acetamid;

$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H_2\end{matrix}\right\}N$ Benzamid; $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H\end{matrix}\right\}N$ Succinimid.

Diesen vier Typen fügte später KEKULÉ noch den Typus „Grubengas" $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$ zu. Das Bestreben, alle organischen Verbindungen diesen Typen einzureihen, machte ferner die Annahme von „vervielfachten" und „gemischten" Typen nothwendig.

Die Typentheorie ermöglichte eine ausserordentlich übersichtliche Systematik der organischen Verbindungen; das Problem der Constitutionserforschung fand indess in dem Vergleich mit gewissen einfachen anorganischen Typen noch durchaus keine befriedigende Lösung. Jene Analogien zwischen complicirten organischen Verbindungen und einfachen anorganischen Typen haben sich zwar keineswegs als unzutreffend erwiesen, vielmehr werden sie auch in unseren heutigen Anschauungen noch in demselben Umfang wie zur Zeit der Typenlehre anerkannt. Indess ihre Erkenntniss genügte nicht zur Lösung jener Aufgabe, welche wir uns bei Constitutionsbetrachtungen in erster Linie stellen müssen: zur Erklärung der einzelnen Isomeriefälle. Wir kennen z. B. drei Verbindungen C_3H_8O: Methyläthyläther, Propylalkohol und Isopropylalkohol; die Typentheorie verwies mit Recht alle drei in den Typus Wasser und versinnlichte ihre Zusammensetzung durch die Ausdrücke:

$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$
Methyläthyläther;	Propylalkohol;	Isopropylalkohol.

In diesen Formeln finden wir wohl eine Erklärung für die Verschiedenheit des gemischten Aethers von den beiden Alkoholen; denn in dem Methyläthyläther sind eben beide Wasserstoffatome des Wassers durch kohlenstoffhaltige Radicale vertreten, während in den beiden Alkoholen eines derselben unvertreten enthalten ist. Warum aber sind Propylalkohol und Isopropylalkohol von einander verschieden, wenn beide als Wasser aufgefasst werden müssen, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch ein Radical C_3H_7 (Propyl) ersetzt ist? Offenbar wird dieses Radical in jedem der beiden Fälle eine abweichende rationelle Zusammensetzung besitzen; auf die Frage aber, worin diese Verschiedenheit bestehen mag, konnte die Typenlehre keine Antwort geben; sie konnte wohl die gröbere Isomerie zwischen den Angehörigen verschiedener Körperklassen erklären, für die feinere Isomerie, wie sie zwischen Verbindungen einer und derselben Klasse besteht, konnte ihr eine Deutung nicht entnommen werden.

Also weder das Aufsuchen der Radicale, welche sich in gewissen Reactionsfolgen unverändert erhalten, noch die Ableitung der einzelnen Verbindungen von bestimmten Typen enthüllt uns die rationelle Zusammensetzung der Molecüle organischer Verbindungen so weit, dass das berechtigte Verlangen nach einer Erklärung aller Isomeriefälle erfüllt wird. Nicht bei der Erkenntniss gewisser Atomgruppen, die den Wandel einiger Reactionen in ihrer Zusammengehörigkeit überdauern, dürfen wir stehen bleiben; denn, wie das eben besprochene Beispiel der beiden Propyl-Radicale erkennen lässt, zeigen auch diese Bruchstücke der Molecüle noch Isomerie d. h. Verschiedenheit bei gleicher empirischer Zusammensetzung. Die Gliederung der Molecüle muss bis auf jene einzelnen Bausteine verfolgt werden, deren weitere Zerlegung wir zwar nicht als undenkbar, aber als für unsere gegenwärtigen Hülfsmittel unausführbar betrachten, — bis auf die Elementaratome.

Dieses Ziel, die Constitution der chemischen Verbindungen durch das Zurückgehen bis auf die einzelnen Elementaratome zu erkennen, wird in der seit etwa 30 Jahren geltenden Atomverkettungstheorie erstrebt. Ihre Grundzüge entwickelten unabhängig von einander KEKULÉ und COUPER; das Verdienst, durch eine systematische Durchführung ihre Brauchbarkeit erwiesen und ihr dadurch allgemeine Geltung verschafft zu haben, gebührt unstreitig in erster Linie KEKULÉ, welcher hierin von BUTLEROW und ERLENMEYER in erfolgreicher Weise unterstützt wurde. Die Atomverkettungslehre hat sich nicht nur in fast allen Fällen als fähig bewährt, die Constitution der grossen Zahl der bekannten organischen Verbindungen in befriedigender Weise zu deuten; sie ist seit ihrer Aufstellung der Leitstern für die überwiegende Mehrzahl der neuen Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie geworden; sie hat Beziehungen angedeutet, welche zwischen gewissen Verbindungsklassen bestehen könnten und dann durch das Experiment erkannt wurden; sie

liess die Existenz gewisser neuer Verbindungsformen als möglich erscheinen, wies die Wege, auf welchen man die Darstellung dieser neuen Verbindungen in Angriff nehmen könnte, und liess den Experimentator, der sich ihrer Leitung anvertraute, nur selten unbelohnt; kurz sie verlieh der Forschung einen Impuls, wie er wohl selten mächtiger und nachhaltiger von einer Theorie ausgegangen ist.

Die Atomverkettungstheorie oder Structurtheorie, wie man sie auch treffend bezeichnet, da sie die Bauart der Molecüle erkennen lassen will, geht von dem Grundsatz aus, dass jedes Elementaratom nur mit einer begrenzten kleinen Anzahl anderer Atome in unmittelbare Beziehung treten kann. Für jedes Element ist diese Zahl von Atomen, welche von je einem Atom gebunden werden können, eine charakteristische Eigenschaft, welche als Atombindekraft, Sättigungscapacität oder gewöhnlicher als Werthigkeit, Valenz bezeichnet wird. Die Lehre von der Valenz der Elemente, welche vornehmlich von Couper, Frankland, Kekulé, Kolbe[1] und Odling ausgebildet ist und schon frühzeitig (1852) in besonders klarer Weise von Frankland dargelegt wurde, war daher ein nothwendiger Vorläufer der Atomverkettungstheorie.

Wie bestimmen wir die Valenz der einzelnen Elemente? Wir kennen eine Anzahl von Elementen, welche unter einander nur Verbindungen bilden, deren Molecüle aus zwei Atomen bestehen; es sind dies der Wasserstoff und die Halogene: Chlor, Brom und Jod. Wir schliessen daraus, dass die Atome dieser Elemente überhaupt nicht fähig sind, mehr als ein anderes Atom an sich zu fesseln, dass ihre Atombindekraft durch die Bindung eines anderen Atoms vollständig erschöpft ist. Wir bezeichnen sie daher als einwerthig und haben damit eine Einheit der Valenz und ein Mittel gewonnen, um die Valenz der übrigen Elemente zu bestimmen. Einwerthige Elemente sind solche, welche mit nicht mehr als je einem Atom eines und desselben anderen Elementes in Verbindung treten können. Die Sättigungscapacität jedes anderen Elementes wird sich am klarsten in denjenigen Verbindungen zu erkennen geben, deren Molecül nur ein Atom desselben neben den Atomen dieser einwerthigen Elemente enthält. Aus der Zusammensetzung dieser Verbindungen lesen wir direct ab, mit wie viel einwerthigen Atomen ein Atom des zu untersuchenden Elementes in Verbindung treten kann, und erfahren somit seine Valenz.

An dieser Stelle haben wir uns nur mit der Valenz derjenigen Elemente zu beschäftigen, welche in der Zusammensetzung der organischen Verbindungen die wichtigste Rolle spielen: mit dem Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff. Der Wasserstoff wurde als einwerthiges

---

[1] Zwar wurde Kolbe in seinen späteren Jahren ein unermüdlicher Bekämpfer der Valenztheorie, doch hat grade er mit in erster Linie zur Klarlegung des Valenzbegriffs beigetragen.

Element bereits erkannt. Für den Sauerstoff ergiebt sich aus seinen Verbindungen mit Wasserstoff und Chlor:

H_2O Wasser; Cl_2O Unterchlorigsäureanhydrid

die Zweiwerthigkeit, für den Kohlenstoff aus den Verbindungen:

CH_4 Grubengas (Methan); CCl_4 Tetrachlorkohlenstoff

die Vierwerthigkeit zu erkennen. Während wir bei vielen anderen Elementen — wie z. B. Schwefel, Stickstoff, Eisen u. s. w. — einen Wechsel der Valenz annehmen müssen, haben wir keinen Grund daran zu zweifeln, dass der Sauerstoff in allen seinen Verbindungen zweiwerthig fungirt, denn alle lassen sich unter dieser Annahme in plausibler Weise deuten[1]. Ebensowenig lässt die Zusammensetzung der nach Tausenden zählenden Kohlenstoffverbindungen Zweifel an der constanten Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs aufkommen; eine einzige Verbindung dieses Elements — und grade die einfachste — bildet eine Ausnahme: das Kohlenoxyd CO, in dessen Molecül ein Kohlenstoffatom sich mit der Bindung eines zweiwerthigen Sauerstoffatoms begnügt und demnach seine Bindekraft nicht vollständig ausnutzt[2].

Ueber das Wesen der Valenz — über die Ursache, durch welche die verschiedene Sättigungscapacität der Elemente bedingt ist — besitzen wir noch keine klare Vorstellung[3]. Aus den Beobachtungen können wir zunächst nur ableiten, dass ein Kohlenstoffatom eine viermal grössere Atombindekraft als ein Wasserstoffatom besitzt, weil es eben im Stande ist, seine Affinität vier anderen Atomen gegenüber zu äussern. Wir können daran die Vorstellung knüpfen, dass die Bindekraft eines Kohlenstoffatoms in vier Angriffspunkten concentrirt ist, von welchen bestimmte Affinitätsantheile — Affinitätseinheiten — ausgehen. Nach dieser Auffassung würde z. B., wenn im Methan ein Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt wird:

$$C\begin{cases}H\\H\\H\\H\end{cases} \longrightarrow C\begin{cases}H\\H\\H\\Cl\end{cases},$$

in dem Substitutionsprodukte das Chloratom durch denselben Affinitätsantheil festgehalten werden, wie vorher das nun verdrängte Wasserstoff-

---

[1] Eine Ausnahme würde die Verbindung von Dimethyläther und Salzsäure (Friedel, Bull. **24**, 160 und 241) bilden, wenn sie atomistisch nach der Formel $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!O\!<\!\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$ und nicht als Molecularverbindung $(CH_3)_2O + HCl$ aufzufassen wäre. Doch ist in Anbetracht der leichten Dissociirbarkeit dieser Verbindung (vgl. Kap. 3 d. spec. Theils) letztere Auffassung wohl die wahrscheinlichere.

[2] Zweiwerthigen Kohlenstoff nehmen Einige auch in den Carbylaminen (vgl. Kap. 5 d. spec. Theils) an; doch ist die Deutung dieser Verbindungen mit vierwerthigem Kohlenstoff keineswegs ausgeschlossen.

[3] Speculationen über das Wesen der Valenz vgl. in Kap. 12 d. spec. Theils.

atom. Eine solche Annahme ist zulässig, wenn auch nicht dringend geboten. Es ist zur Erklärung der Thatsachen nicht grade nothwendig, bei den mehrwerthigen Elementen eine gewisse feststehende Vertheilung ihrer Atombindekraft in Affinitätseinheiten vorauszusetzen. Trotzdem hat sich diese Auffassung grade für die Deutung der organischen Verbindungen fast allgemein eingebürgert; sie hat eine erhöhte Berechtigung gewonnen, seit es mit ihrer Hülfe möglich geworden ist, die räumliche Anordnung der Atome innerhalb des Molecüls in erfolgreicher Weise zu discutiren.

Wenn wir uns nun diese Vorstellung von der Theilung der einem Kohlenstoffatom zukommenden Atombindekraft in vier Affinitätseinheiten oder Valenzen, wie man dieselben kürzer zu bezeichnen pflegt, aneignen, so wirft sich die Frage auf: „Sind diese vier Valenzen einander gleichwerthig oder nicht?" Nehmen wir einmal an, sie seien ungleichwerthig; es sei z. B. eine derselben (*a*) vor den drei übrigen (*b*, *c* und *d*) in irgend welcher Weise ausgezeichnet, was wir dadurch versinnlichen wollen, dass eine Valenz durch einen punktirten Strich, die anderen durch ausgezogene Striche dargestellt werden; dann erhielte das Methan die Formel:

$$\begin{matrix}(c)H & & H(b) \\ & C & \\ (d)H & & H(a)\end{matrix},$$

und für jedes Monosubstitutionsproduct desselben — z. B. für das Methylamin CH_3NH_2 — erschiene die Existenz zweier isomerer Modificationen möglich, je nachdem das Substituens durch die Valenz *a* oder durch eine der Valenzen *b*, *c* und *d* mit dem Kohlenstoffatom verknüpft ist:

$$\begin{matrix}(c)H & & H(b) \\ & C & \\ (d)H & & NH_2(a)\end{matrix} \qquad \begin{matrix}(c)H & & NH_2(b) \\ & C & \\ (d)H & & H(a)\end{matrix}.$$

Eine solche Isomerie ist nun nicht beobachtet worden; auf welchem Wege man auch das Methylamin dargestellt hat, stets resultirte eine und dieselbe Substanz. Von solchen Isomeriefällen, welche sich nur unter der Annahme der Ungleichwerthigkeit der Kohlenstoffvalenzen als möglich ergeben, ist bisher kein einziger aufgefunden worden. Die Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffvalenzen erscheint hiernach so gut wie zweifellos, ist aber ferner durch einen von Henry[1] erbrachten directen Beweis sicher gestellt, welcher freilich voraussetzt, dass bei den in Betracht kommenden Reactionen nicht eine Wanderung der Atome von einer Valenz an eine andere stattfindet.

Henry stellte ein Monosubstitutionsderivat des Methans, das Cyanmethyl (Acetonitril) $CH_3 \cdot CN$, durch vier verschiedene Processe dar; diese Processe waren derart ausgewählt, dass bei normalem Reactionsverlauf in jedem der vier Reactionsprodukte

[1] Bull. de l'acad. roy. de Belgique [3] **12**, 644; **15**, 333.

ein anderes Wasserstoffatom des Methanmolecüls durch die Cyangruppe vertreten sein musste, in jedem derselben also die Cyangruppe auch durch eine andere Valenz an das Kohlenstoffatom gebunden sein musste. Die vier Reactionsprodukte erwiesen sich als durchaus identisch; es folgt daraus die Gleichwerthigkeit der vier Kohlenstoffvalenzen; doch darf man die Beweiskraft dieser Versuchsreihen nicht überschätzen, da Umlagerungen nicht ausgeschlossen erscheinen. Auch die Darstellung des Nitromethans $CH_3 \cdot NO_2$ auf vier verschiedenen ebenso ausgewählten Wegen führte zu vier identischen Präparaten.

Mit Hülfe der beiden bisher erkannten Sätze über die Natur des Kohlenstoffatoms:

1) Das Kohlenstoffatom ist vierwerthig,

2) Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms sind einander gleich,

lässt sich nun für Molecüle von bestimmter empirischer Zusammensetzung entwickeln, auf welche Arten die Atome in denselben an einander gebunden sein können. Für das Aethan z. B., dessen moleculare Zusammensetzung der Formel C_2H_6 entsprechend festgestellt ist, ergiebt sich überhaupt nur eine einzige Möglichkeit der Atomordnung. Das Zusammenhalten von sechs einwerthigen und zwei vierwerthigen Atomen kann offenbar nur durch die Aneinanderbindung der beiden mehrwerthigen Atome bewirkt werden. Wenn jedes der beiden C-Atome je eine Valenz zur Bindung des anderen verbraucht: $>\!C-C\!<$, so bleiben grade sechs Valenzen zur Bindung der sechs einwerthigen Wasserstoffatome übrig. Die Structurformel:

$$H_3C-CH_3$$

ist die einzig mögliche; die Theorie lässt für die Zusammensetzung C_2H_6 nur einen Structurfall vorhersehen, und die Erfahrung hat in der That nur **eine** Verbindung von der Zusammensetzung C_2H_6 kennen gelehrt.

Denken wir uns nun ein Wasserstoffatom des Aethans durch ein anderes einwerthiges Atom, z. B. ein Chloratom ersetzt, so wird offenbar stets dieselbe Verbindung entstehen müssen, welches der sechs Wasserstoffatome auch der Substitution anheimfallen möge; denn alle sechs Wasserstoffatome des Aethans sind ja in durchaus gleicher Weise gebunden und daher einander gleichwerthig. Die Verbindung C_2H_5Cl wird demnach ebenfalls nur in einer Modification vorkommen, deren Structur durch das Schema:

$$H_3C-CH_2Cl$$

wiederzugeben ist. Die Verhältnisse liegen ganz ebenso, wenn anstatt eines einwerthigen Elementaratoms eine einwerthige Atomgruppe, z. B. die

Methylgruppe: $-\mathrm{C}\!\left\langle\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right.$, eingeführt wird. Für die Verbindung $C_2H_5 \cdot CH_3$ $= C_3H_8$ kann wiederum nur eine einzige Bindungsweise der Atome

$$\begin{array}{ccccc} & & \mathrm{H} & & \\ & & | & & \\ \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\rangle\mathrm{C} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{C}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right. \\ & & | & & \\ & & \mathrm{H} & & \end{array}$$

abgeleitet werden. In Uebereinstimmung mit diesen Deductionen kennen wir nur eine Verbindung C_2H_5Cl (Chloräthyl) und nur eine Verbindung C_3H_8 (Propan).

Nachdem aber einmal ein Wasserstoffatom des Aethanmolecüls ersetzt ist, sind die fünf übrig bleibenden nicht mehr einander gleichwerthig. Zwei derselben sind an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, an welchem das Substituens haftet, die drei anderen an dasjenige Kohlenstoffatom, dessen Bindungsverhältnisse durch die Substitution nicht unmittelbar verändert wurden. Es muss einen Unterschied bedingen, ob ein Wasserstoffatom der ersten oder eines der zweiten Art durch ein neu eintretendes Substituens verdrängt wird. Für die Verbindung $C_2H_4Cl_2$ ergeben sich zwei Structurmöglichkeiten:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\rangle\mathrm{C}-\mathrm{C}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\\mathrm{Cl}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{Cl}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\rangle\mathrm{C}-\mathrm{C}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{Cl}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right.$$

und zwei analoge Möglichkeiten für die Verbindung $C_2H_4(CH_3)_2 = C_4H_{10}$:

$$\begin{array}{ccccc} & & \mathrm{H}\diagdown\overset{\mathrm{H}}{|}\diagup\mathrm{H} & & \\ & & \mathrm{C} & & \\ & & | & & \\ \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\rangle\mathrm{C} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{C}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right. \\ & & | & & \\ & & \mathrm{H} & & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccccccc} & & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \\ & & | & & | & & \\ \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\rangle\mathrm{C} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{C} & - & \mathrm{C}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right. \\ & & | & & | & & \\ & & \mathrm{H} & & \mathrm{H} & & \end{array}.$$

Wir kennen thatsächlich zwei isomere Verbindungen $C_2H_4Br_2$: Aethylenbromid und Aethylidenbromid, und ebenso zwei isomere Kohlenwasserstoffe C_4H_{10}: Butan und Isobutan.

Je mehr Atome nun zu einem Molecül zusammentreten, um so grösser wird die Zahl der theoretisch möglichen Constitutionsformeln. Für ein Molecül $C_6H_{12}Cl_2$ lassen sich z. B. schon 50 verschiedene Arten der Atomanordnung entwickeln. Mit welchen Mitteln können wir nun unter den vielen Möglichkeiten diejenigen auswählen, welche den wahrscheinlichen Ausdruck für die Structur der einzelnen wirklich beobachteten Verbindungen darstellen?

Für diesen Zweck — für die Ableitung der Structur der organischen Verbindungen — lassen sich nicht allgemein anwendbare Methoden angeben,

wie es für die Ermittelung der empirischen Zusammensetzung geschehen konnte. Die Constitutionsformeln, welche wir den organischen Verbindungen beilegen, sind das Resultat einer Reihe von Schlussfolgerungen, welche aus den Entstehungsweisen und den Umwandlungen der zu erörternden Substanz gezogen werden, sich demnach der Natur dieser Substanz anpassen müssen und in den einzelnen Fällen sehr verschiedenartig sein können. In dem speciellen Theile sollen für alle wichtigeren Verbindungen die Gründe angegeben werden, welche die ihnen zugeschriebene Constitution wahrscheinlich machen. An dieser Stelle kann die Art und Weise der Constitutionsableitung nur an Beispielen erläutert werden; dieser Erläuterung mögen die wichtigsten sauerstoffhaltigen Verbindungstypen als Gegenstand dienen, da die Kenntniss ihrer Structurverhältnisse für die im speciellen Theil zu liefernden Ableitungen von Nutzen sein wird.

Die Constitution der Alkohole, Aether, Carbonsäuren, Aldehyde und Ketone.

Als ein Beispiel der Isomerie wurden schon in der Einleitung zwei Verbindungen von der Zusammensetzung C_2H_6O citirt, der Aethylalkohol und der Dimethyläther. Sie sind die Repräsentanten zweier grosser Verbindungsklassen, der Alkohole und Aether; die charakteristischen Structureigenthümlichkeiten dieser beiden Klassen wollen wir an ihnen entwickeln.

Von dem Aethan C_2H_6, dessen Structur S. 60 festgestellt wurde, unterscheiden sie sich durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms. Man kann sich den Eintritt eines zweiwerthigen Sauerstoffatoms in das Aethanmolecül:

$$\begin{matrix} H\diagdown & & & \diagup H \\ H- & C-C & & -H \\ H\diagup & & & \diagdown H \end{matrix}$$

nur auf zweierlei Weise denken; es kann sich entweder zwischen ein Kohlenstoffatom und ein Wasserstoffatom oder zwischen die beiden Kohlenstoffatome einschieben:

$$\begin{matrix} & \text{I.} & & \\ H\diagdown & & & \diagup O-H \\ H- & C-C & & -H \quad ; \\ H\diagup & & & \diagdown H \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} & \text{II.} & & \\ H\diagdown & & & \diagup H \\ H- & C-O-C & & -H . \\ H\diagup & & & \diagdown H \end{matrix}$$

Diese beiden von der Theorie zur Auswahl gestellten Möglichkeiten können auch durch die Formeln:

$$C_2H_5\cdot O\cdot H \quad \text{und} \quad CH_3\cdot O\cdot CH_3$$

ausgedrückt werden, in welchen die kohlenstoffhaltigen Radicale summarisch zusammengefasst sind.

Ein Blick auf diese Formeln lässt erkennen, dass nur die nach dem ersten Schema construirte Verbindung ein wirkliches Derivat des Aethans mit zwei zusammenhängenden Kohlenstoffatomen ist, während die Molecüle der zweiten Art zwei Methylgruppen durch ein Sauerstoffatom verknüpft enthalten, und demnach die aus solchen Molecülen bestehende Substanz zum Aethan in keiner näheren Beziehung stehen wird. Denken wir uns die beiden Verbindungen solchen Reactionen unterworfen, bei welchen das zweiwerthige Sauerstoffatom durch zwei einwerthige Atome ersetzt wird, so wird diese Vertretung bei der einen Verbindung das Zusammenbleiben der beiden Kohlenstoffatome in einem Molecül nicht hindern, bei der anderen dagegen nothwendigerweise eine Trennung hervorbringen, die das Zerfallen in zwei je ein Kohlenstoffatom enthaltende Molecüle zur Folge haben wird.

Das Phosphorpentachlorid PCl_5 ist ein Reagens, welches zur Entscheidung solcher Fragen besonders geeignet ist, da es in vielen organischen Verbindungen einen Austausch von Sauerstoff gegen Chlor bewirkt, indem es dabei selbst in Phosphoroxychlorid $POCl_3$ übergeht. Lassen wir es auf die eine der in Rede stehenden Substanzen, den Aethylalkohol, einwirken, so beobachten wir eine Reaction im Sinne der Gleichung:

$$C_2H_6O + PCl_5 = C_2H_5Cl + HCl + POCl_3.$$

Diese Reaction entspricht so vollständig dem Verlauf, den wir bei einer nach der Formel I zusammengesetzten Verbindung erwarten müssen, dass kaum noch Zweifel an der Richtigkeit dieser Formel für den Aethylalkohol aufkommen können. Das Sauerstoffatom war nach jener Annahme durch eine Valenz mit dem Aethylradical C_2H_5, durch die andere mit einem Wasserstoffatom verknüpft; wird es durch zwei einwerthige Chloratome ersetzt, so müssen zwei Molecüle entstehen, deren jedes ein Chloratom mit dem vorher durch eine Sauerstoffvalenz festgehaltenen Rest vereinigt enthält:

$$O\begin{cases}C_2H_5\\H\end{cases} \longrightarrow \frac{Cl\cdot C_2H_5}{Cl\cdot H}.$$

Zudem erweist sich nun das in dieser Reaction entstehende Chloräthyl C_2H_5Cl als ein echtes Derivat des Aethans, indem es durch Reduction in Aethan übergeführt und aus dem letzteren durch Chlorirung wieder erzeugt werden kann:

$$C_2H_5Cl + H_2 = C_2H_5\cdot H + HCl.$$
$$C_2H_6 + Cl_2 = C_2H_5\cdot Cl + HCl.$$

Die Reaction des Phosphorpentachlorids auf den Aethylalkohol verläuft sehr heftig; man könnte vielleicht denken, dass durch dieselbe eine völlig andere Atomgruppirung bewirkt wird, als sie in der Ausgangssubstanz bestand. Ein solcher Einwand gegen die eben gegebene Con-

stitutionsableitung erscheint zwar schon in Anbetracht der reichlichen Bildung des Chloräthyls wenig wahrscheinlich, bedarf aber immerhin einer Prüfung. Er wird am schlagendsten widerlegt werden, wenn es gelingt, das Chloräthyl wieder durch Austausch des Chloratoms gegen die OH-Gruppe in Aethylalkohol zurückzuverwandeln; diese Umwandlung gelingt nun in der That, z. B. durch die Einwirkung von feuchtem Silberoxyd:

$$C_2H_5 \cdot Cl + Ag \cdot OH = C_2H_5 \cdot OH + AgCl.$$

Der Nachweis der Zusammengehörigkeit von einem Sauerstoffatom und einem Wasserstoffatom zu einer einwerthigen Gruppe —OH (Hydroxylgruppe), wie er hier für den Aethylalkohol geliefert ist, ist von sehr allgemeiner Anwendbarkeit. Man wird in den meisten Fällen berechtigt sein, in einer sauerstoffhaltigen Verbindung die Gegenwart einer Hydroxylgruppe anzunehmen, wenn man bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid findet, dass ein Chloratom an die Stelle von einem Sauerstoffatom und einem Wasserstoffatom zugleich eintritt, und wenn man aus der so entstandenen Chlorverbindung durch Einwirkung von Wasser oder Alkalien die ursprüngliche Verbindung regeneriren kann.[1]

Die für den Aethylalkohol hiernach sich ergebende Constitutionsformel C_2H_5-O-H entspricht nun seinem chemischen Verhalten auch in allen übrigen Reactionen vollkommen. Sie lässt voraussehen, dass von den sechs Wasserstoffatomen sich nicht alle gleichartig verhalten werden, dass vielmehr eines unter ihnen — das an Sauerstoff gebundene — durch

---

[1] Es sei indessen daran erinnert, dass in vereinzelten Fällen der Austausch eines Chloratoms gegen die Elemente OH infolge einer Umlagerung nicht zur Bildung einer Hydroxylgruppe führt; aus Thionylchlorid $SOCl_2$ entsteht eine schweflige Säure, welcher nicht die Formel $SO(OH)_2$, sondern $H \cdot SO_2 \cdot OH$ zugeschrieben werden muss, aus Phosphortrichlorid PCl_3 die phosphorige Säure $H \cdot PO(OH)_2$, aus Benzanilidchlorid $C_6H_5 \cdot CCl : N \cdot C_6H_5$ das Benzanilid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. — Umgekehrt führt zuweilen die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auch bei nicht hydroxylhaltigen Verbindungen scheinbar zum Ersatz der Elemente OH durch Cl; so liefert das eben genannte Benzanilid mit Phosphorpentachlorid das Benzanilidchlorid:

$$C_{13}H_{11}NO + PCl_5 = C_{13}H_{10}ClN + POCl_3 + HCl.$$

Ein derartiger Reactionsverlauf lässt sich stets darauf zurückführen, dass das unmittelbare Reactionsprodukt gleich eine weitere Zersetzung erleidet und sich daher der Beobachtung entzieht. Im erwähnten Falle z. B. wird zunächst das Sauerstoffatom durch 2 Chloratome ersetzt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \searrow \\ C_6H_5 \cdot NH \nearrow \end{matrix} C = O + PCl_5 = \begin{matrix} C_6H_5 \searrow \\ C_6H_5 \cdot NH \nearrow \end{matrix} CCl_2 + POCl_3;$$

das entstehende Dichlorid ist indess unbeständig und wird sofort unter Verlust von 1 Molecül Chlorwasserstoff weiter verändert:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \searrow \\ C_6H_5 \cdot NH \nearrow \end{matrix} CCl_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \searrow \\ C_6H_5 \cdot N \nearrow\!\!\!\nearrow \end{matrix} CCl + HCl.$$

besondere Eigenschaften sich von den übrigen unterscheiden wird. In der That giebt sich die besondere Function dieses einen Wasserstoffatoms in einer sehr grossen Zahl von Reactionen durch seine leichte Austauschbarkeit gegen andere Atome oder Atomgruppen zu erkennen, welche ganz analog der Reactionsfähigkeit des Hydroxylwasserstoffs in den anorganischen Hydroxyden ist. Dieses eine Wasserstoffatom kann durch Metallatome ersetzt werden:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot Na \text{ Natriumalkoholat,}$$

oder durch Säureradicale:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2; \quad C_2H_5 \cdot O \cdot ClO_4; \quad C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3H,$$

oder auch durch Kohlenwasserstoffradicale:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot CH_3; \quad C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5; \quad C_2H_5 \cdot O \cdot C_3H_7.$$

Im letzteren Falle sehen wir Verbindungen entstehen, welche zu derselben Verbindungsklasse gehören wie der mit dem Aethylalkohol isomere Dimethyläther, für welchen von den auf S. 62 aufgestellten Formeln nun nur noch die zweite:

$$CH_3{-}O{-}CH_3$$

übrig bleibt. Diese Formel drückt nun wirklich das Verhalten desselben und seine genetischen Beziehungen in durchaus befriedigender Weise aus. Die besondere Beweglichkeit eines Wasserstoffatoms, welche den Aethylalkohol charakterisirt, finden wir am Dimethyläther im Einklang mit jener Formel nicht wieder; denn alle sechs Wasserstoffatome sind ja gleichartig an Kohlenstoffatome gebunden. Das Vorhandensein von zwei durch ein Sauerstoffatom getrennten Methylgruppen (CH_3) kann auf synthetischem wie analytischem Wege erwiesen werden[1]. Denn einerseits kann der Dimethyläther aus einer dem Aethylalkohol ganz analog gebauten Verbindung dem Methylalkohol CH_4O, für welche die Structurformel CH_3-O-H die einzig ableitbare ist, erhalten werden, wenn man in derselben das Hydroxyl-Wasserstoffatom durch die Methylgruppe ersetzt:

$$CH_3{-}O{-}\boxed{Na + J}{-}CH_3 = NaJ + CH_3{-}O{-}CH_3;$$

[1] Die hier folgende Bildungsreaction und Spaltung ist freilich grade für den Dimethyläther bisher noch nicht ausgeführt — wohl nur deshalb nicht, weil der Dimethyläther als ein sich erst bei — 24° condensirendes Gas ein schwieriger zu behandelndes Versuchsobject ist, als seine bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Homologen. Die Reactionen sind indess bei anderen Verbindungen, welche in analogen Reactionen wie der Dimethyläther entstehen und demnach zu derselben Klasse gehören und analoge Structur besitzen müssen, beobachtet worden; es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass der Versuch auch ihre Geltung für den Dimethyläther erweisen würde. Der Einfachheit halber ist in der obigen Beweisführung der Dimethyläther nicht durch eine jener kohlenstoffreicheren Verbindungen ersetzt worden, an welchen die Reactionen thatsächlich ausgeführt sind.

umgekehrt zerfällt er durch die Einwirkung von Jodwasserstoff leicht in Methylverbindungen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! O + HJ = CH_3 \cdot OH + CH_3J.$$

Die Constitutionsverschiedenheit, welche im Vorstehenden für den Aethylalkohol und Dimethyläther nachgewiesen wurde, ist typisch für die beiden Klassen der Alkohole und Aether. Die Alkohole sind charakterisirt durch ein Sauerstoffatom, das einerseits an Wasserstoff, andererseits an ein Kohlenwasserstoffradical gebunden ist, die Aether dagegen durch ein Sauerstoffatom, das durch beide Valenzen mit je einem Kohlenwasserstoffradical verknüpft ist. Die Alkohole erkennt man an der Beweglichkeit eines Wasserstoffatoms, an der Austauschbarkeit ihrer Hydroxylgruppe gegen Chlor mit Hülfe von Phosphorpentachlorid und dem Entstehen von solchen Chlorverbindungen in dieser Reaction, welche in ihrem Molecül ebensoviele Kohlenstoffatome enthalten als die Ausgangssubstanz; die Aether dagegen erkennt man an ihrer Indifferenz und der leichten Spaltbarkeit in Verbindungen von niedrigerer Kohlenstoffzahl.

Nach diesen Grundsätzen können wir nun z. B. die drei auf S. 55 erwähnten Verbindungen C_3H_8O unter die beiden Klassen vertheilen. Zwei dieser Verbindungen (Propyl- und Isopropylalkohol) erweisen sich als wahre Alkohole; sie reagiren stürmisch mit Phosphorpentachlorid, und es entsteht in jedem Fall eine andere Verbindung $C_3H_7 \cdot Cl$ von gleicher Kohlenstoffzahl; die beiden Verbindungen erhalten demnach die Structurformel:

$$C_3H_7—O—H.$$

Die dritte Verbindung dagegen — der Methyläthyläther — ist gegen Phosphorpentachlorid in der Kälte indifferent; sie zerfällt bei der Einwirkung von Jodwasserstoff in Aethylalkohol ($C_2H_5 \cdot OH$) und Jodmethyl (CH_3J) und entsteht andererseits aus Aethylalkohol durch Eintritt des Methylradicals in die Hydroxylgruppe; die Verbindung gehört in die Gruppe der Aether und erhält die Structurformel:

$$C_2H_5—O—CH_3.$$

In gleicher Weise fasste schon die Typentheorie, wie wir S. 55 sahen, den Constitutionsunterschied dieser Substanzen auf. Aber die Atomverkettungstheorie zeigt nun ihre Ueberlegenheit darin, dass sie für die der Typentheorie unerklärliche Isomerie der beiden Propylalkohole eine einfache Deutung giebt. Denn von dem Propan C_3H_8, dessen Structur S. 61 dem Schema

$$\begin{matrix} & & H & & \\ H\diagdown & & | & & \diagup H \\ H—C & — & C & — & C—H \\ H\diagup & & | & & \diagdown H \\ & & H & & \end{matrix}$$

entsprechend entwickelt wurde, lassen sich ja zwei verschiedene Alkohole ableiten, je nachdem die Hydroxylgruppe an einem der endständigen Kohlenstoffatome oder an dem mittelständigen haftend angenommen wird. Die Formeln:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H{-}C{-}O{-}H \\ | \\ H{-}C{-}H \\ | \\ H{-}C{-}H \\ | \\ H \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} H \\ | \\ H{-}C{-}H \\ | \\ H{-}C{-}O{-}H \\ | \\ H{-}C{-}H \\ | \\ H \end{array}$$

oder abgekürzt:

$$CH_2(OH){-}CH_2{-}CH_3 \text{ und } CH_3{-}CH(OH){-}CH_3$$

drücken diese Art der Isomerie aus, welche man auch wohl als „Stellungs-“ oder „Orts-Isomerie“ bezeichnet. Die Beantwortung der Frage, welche dieser Formeln dem Propylalkohol und welche dem Isopropylalkohol entspricht, muss noch etwas verschoben werden, bis wir die Constitution einer sehr wichtigen Klasse von Oxydationsproducten der Alkohole — der Fettsäuren — erkannt haben.

Eine grosse Zahl von Alkoholen geht durch Oxydation in Verbindungen über von ausgeprägtem Säurecharakter, welche in ihrem Molecül ebenso viele Kohlenstoffatome enthalten wie der der Oxydation unterworfene Alkohol. Aus dem Aethylalkohol entsteht so nach der Gleichung:

$$C_2H_6O + O_2 = H_2O + C_2H_4O_2$$

die Essigsäure $C_2H_4O_2$, der wichtigste Vertreter der Fettsäurereihe. Aus der Bildungsgleichung ist ersichtlich, dass der Vorgang in einer Vertretung zweier Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom besteht; es fragt sich, welche zwei Wasserstoffatome des Alkoholmolecüls

$$\begin{array}{l} H \diagdown \qquad\quad \diagup OH \\ H{-}C{-}{-}{-}C{-}H \\ H \diagup \qquad\quad \diagdown H \end{array}$$

dem neu eintretenden Sauerstoffatom Platz gemacht haben. Zunächst lässt sich nachweisen, dass das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe noch unverändert im Essigsäuremolecül vorhanden ist. Denn die Essigsäure reagirt mit Phosphorpentachlorid heftig in der für hydroxylhaltige Verbindungen charakteristischen Weise (S. 64):

$$C_2H_4O_2 + PCl_5 = POCl_3 + HCl + C_2H_3OCl.$$

Es entsteht eine chlorhaltige Verbindung — das Acetylchlorid, welches in Berührung mit Wasser sein Chloratom wieder gegen die Hydroxylgruppe austauscht und Essigsäure regenerirt:

$$C_2H_3OCl + H_2O = HCl + \underbrace{C_2H_3O \cdot OH}_{C_2H_4O_2}$$

Hiernach bleiben für die Essigsäure noch drei Structurformeln zur Auswahl übrig:

I. $\overset{}{C}\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ =O\end{smallmatrix}$ — $C\equiv H_3$ II. $C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ -H\end{smallmatrix}$, $>O$, $C=H_2$ III. $C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ =H_2\end{smallmatrix}$ — $C\begin{smallmatrix}=O \\ -H\end{smallmatrix}$

Von diesen ist die erste die richtige; denn es lässt sich nachweisen, dass die Essigsäure diejenigen drei Wasserstoffatome, welche an Kohlenstoff gebunden sind, an ein und dasselbe Kohlenstoffatom angelagert enthält.

Durch Einwirkung von Chlor nämlich können nach einander diese drei Wasserstoffatome durch Chloratome substituirt werden:

$$\left.\begin{array}{rl} C_2H_4O_2 + Cl_2 = HCl + C_2H_3ClO_2: & \text{Mono-} \\ C_2H_3ClO_2 + Cl_2 = HCl + C_2H_2Cl_2O_2: & \text{Di-} \\ C_2H_2Cl_2O_2 + Cl_2 = HCl + C_2HCl_3O_2: & \text{Tri-} \end{array}\right\} \text{Chloressigsäure.}$$

Die Substitution erstreckt sich nicht auf das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe; denn auch in dem Endprodukte der Chlorirung, der Trichloressigsäure, lässt sich das Vorhandensein der Hydroxylgruppe noch durch die Chlorphosphorreaction erweisen. Von den hiernach für die Trichloressigsäure möglichen Structurformeln:

I. $C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ =O\end{smallmatrix}$ — $C\equiv Cl_3$ II. $C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ -Cl\end{smallmatrix}$, $>O$, $C=Cl_2$ III. $C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ =Cl_2\end{smallmatrix}$ — $C\begin{smallmatrix}=O \\ -Cl\end{smallmatrix}$

kann nur die erste richtig sein; denn die Trichloressigsäure spaltet sich beim Kochen ihrer wässrigen Lösung[1] in Kohlensäure und Chloroform:

$$C_2HCl_3O_2 = CHCl_3 + CO_2.$$

Das Chloroform als eine Verbindung, deren Molecül neben einem vierwerthigen Atom vier einwerthige Atome enthält, kann nur die Structur:

$$\begin{matrix} Cl & & H \\ & C & \\ Cl & & Cl \end{matrix}$$

besitzen; es muss drei Chloratome an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten; dies gilt demnach auch für die drei Chloratome der Trichloressigsäure und für die drei an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome des Essigsäuremolecüls.

Die Constitution der Essigsäure ist hiernach als der Formel:

$$H_3C-C\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{smallmatrix}$$

[1] Beckurts u. Otto, Ber. **14**, 589; Seubert, Ber. **18**, 3339. Noch glatter verläuft die Spaltung beim Erhitzen mit etwas Dimethylanilin; vgl. Silberstein, Ber. **17**, 2663.

entsprechend erwiesen. Die Essigsäure erscheint als eine Verbindung des einwerthigen Methylradicals mit der einwerthigen Gruppe —CO·OH, welche als Carboxylgruppe bezeichnet wird. Die Richtigkeit dieser Auffassung wird nun, wie im speciellen Theile hervortreten wird, durch das gesammte chemische Verhalten der Essigsäure bestätigt; hier sei nur noch eine wichtige synthetische Bildungsweise der Essigsäure erwähnt, welche die eben gewonnene Ansicht in besonders schlagender Weise stützt.

In dem Jodmethyl CH_3J lässt sich durch Einwirkung von Cyankalium das Jodatom durch die Cyangruppe ersetzen:

$$CH_3\boxed{J + K}CN = KJ + CH_3 \cdot CN;$$

es entsteht Cyanmethyl (auch Acetonitril genannt); in diesem Cyanmethyl kann nun durch Kochen mit Alkalien oder Säuren der Stickstoff der Cyangruppe als Ammoniak abgespalten, und dadurch die Cyangruppe in die Carboxylgruppe verwandelt werden:

$$CH_3-C\equiv N + \begin{matrix} H-O-H \\ \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>O \end{matrix} = CH_3-C\!\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown O\end{matrix} + NH_3.$$

Das in diesem letzten gewöhnlich als Verseifung bezeichneten Process entstehende Produkt ist nichts anderes als Essigsäure, welche wir in dieser Reactionsfolge:

$$CH_3-J \longrightarrow CH_3-CN \longrightarrow CH_3-CO_2H$$

darstellen, indem wir gewissermassen eine Methylgruppe mit einer Carboxylgruppe verknüpfen.

Diese Synthese der Essigsäure ist nun typisch für die Gewinnung von organischen Carbonsäuren aus den Halogenderivaten der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Kohlenwasserstoffe. Wenden wir sie z. B. auf das Jodäthyl an:

$$C_2H_5-J \longrightarrow C_2H_5-CN \longrightarrow C_2H_5-CO_2H,$$

so erhalten wir aus der in ihrem Molecül zwei Kohlenstoffatome enthaltenden Jodverbindung eine Säure mit drei Kohlenstoffatomen $C_3H_6O_2$, Propionsäure, deren Structur wir nun ohne Weiteres durch die Formel:

$$\begin{matrix} H\diagdown & & H & & \diagup O \\ H-C & - & C & - & C \\ H\diagup & & H & & \diagdown OH \end{matrix}$$

oder abgekürzt:

$$CH_3-CH_2-CO_2H$$

wiederzugeben berechtigt sein werden.

Mit Hülfe der im Vorstehenden begründeten Ansichten über die Constitution der Essigsäure und Propionsäure kann jetzt die vorher

unbeantwortet gelassene Frage nach der Constitution der beiden isomeren Propylalkohole entschieden werden. Wir sahen, dass der zwei C-Atome enthaltende Aethylalkohol $CH_3—CH_2(OH)$ durch Oxydation in die ebenfalls zwei C-Atome enthaltende Essigsäure $CH_3—CO_2H$ übergeführt wird. Einer analogen Umwandlung sind offenbar nur solche Alkohole fähig, welche die Gruppe $—CH_2(OH)$ enthalten (primäre Alkohole). Von den beiden theoretisch möglichen Structurformeln der Propylalkohole (S. 67):

I. $CH_2(OH)—CH_2—CH_3$, II. $CH_3—CH(OH)—CH_3$

enthält nun nur die erste diese Gruppe; der dieser Formel entsprechende Alkohol wird daher durch Oxydation in die Säure:

$$CO_2H—CH_2—CH_3,$$

in welcher wir die eben besprochene Propionsäure wiedererkennen, überführbar sein. Der Alkohol von der zweiten Formel dagegen enthält seine Hydroxylgruppe an einem Kohlenstoffatom, welches zwei Valenzen zur Bindung von zwei anderen Kohlenstoffatomen verbraucht; er enthält den für die „secundären Alkohole“ charakteristischen Complex:

$$\equiv C—CH(OH)—C\equiv .$$

Bei einem so constituirten Alkohol kann aus dem die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoffatom eine Carboxylgruppe $—CO_2H$ nur dadurch hervorgehen, dass eine jener Kohlenstoffbindungen gesprengt, und demnach ein Kohlenstoffatom abgespalten wird. Dieser Alkohol kann demnach nicht in eine zwei Sauerstoffatome enthaltende Carbonsäure von gleicher Kohlenstoffzahl überführbar sein, sondern bei der Oxydation höchstens die um ein Kohlenstoffatom ärmere Essigsäure $CH_3—CO_2H$ liefern.

Die von der Theorie angedeutete durchgreifende Verschiedenheit im Oxydationsverlauf findet sich nun bei der Untersuchung der beiden bekannten Propylalkohole durchaus bestätigt. Einer derselben (normaler Propylalkohol) kann in glatter Weise zu Propionsäure oxydirt werden; ihm kommt daher die Formel:

$$CH_2(OH)—CH_2—CH_3$$

zu. Der andere (Isopropylalkohol) dagegen giebt bei der Oxydation zunächst ein nichtsaures Oxydationsprodukt, das Aceton $CH_3·CO·CH_3$ (vgl. S. 73), und zerfällt bei weiterer Oxydation in Säuren von niedrigerer Kohlenstoffzahl; er liefert Essigsäure (neben Ameisensäure $H·CO·OH$ oder Kohlensäure) und besitzt daher die Structur:

$$CH_3—CH(OH)—CH_3.$$

Aus der Structur der beiden Propylalkohole ergiebt sich nun die Constitution einer Reihe von Verbindungen, welche durch einfache Reactionen aus denselben dargestellt werden können. Ersetzt man in den

beiden Alkoholen die Hydroxylgruppe durch ein Jodatom, so resultiren die beiden isomeren Monojodderivate des Propans:

$$CH_2J-CH_2-CH_3 \quad \text{und} \quad CH_3-CHJ-CH_3.$$

Normales Propyljodid — Isopropyljodid.

Die S. 69 besprochene Synthese von Carbonsäuren — an diesen beiden Propyljodiden ausgeführt — muss zu zwei verschiedenen Säuren führen, deren Isomerie sich durch die Formeln:

$$CO_2H-CH_2-CH_2-CH_3 \quad \text{und} \quad CH_3-CH\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$$

Normale Buttersäure — Isobuttersäure

erklärt.

Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, in welcher Weise die Aufklärung der Isomerie in einem speciellen Falle zur Entscheidung vieler anderer Probleme verwerthet wird. Man stützt sich bei derartigen Folgerungen, welche aus der bekannten Constitution einer Verbindung auf die Atomlagerung in einer anderen durch chemische Umsetzung aus ihr entstehenden Verbindung gezogen werden, in der Regel auf zwei Annahmen, die hier noch kurz präcisirt sein mögen. Man nimmt erstens an, dass bei Reactionen, welche in einem Austausch von Atomen bezw. Atomgruppen gegen einander bestehen, der eintretende Bestandtheil den Platz des verdrängten Bestandtheils einnimmt. Wenn z. B. die beiden eben besprochenen isomeren Propyljodide durch die Reaction:

$$C_3H_7 \cdot J + K\,CN = C_3H_7 \cdot CN + KJ$$

in Propylcyanide übergeführt werden, so schreibt man der aus dem normalen Propyljodid:

$$CH_3-CH_2-CH_2J$$

entstehenden Verbindung die Formel eines normalen Propylcyanids:

$$CH_3-CH_2-CH_2(CN),$$

der aus dem Isopropyljodid:

$$CH_3-CHJ-CH_3$$

gebildeten Verbindung dagegen die Formel des Isopropylcyanids:

$$CH_3-CH(CN)-CH_3$$

zu. — Man macht ferner die Annahme, dass in das Molecül einer Verbindung eintretende Atome sich nicht zwischen Atome einschieben, welche vorher direct mit einander verbunden waren. Als z. B. vorher die Constitution der Essigsäure auf Grund ihrer Bildung aus dem Aethylalkohol:

$$C_2H_6O + O_2 = H_2O + C_2H_4O_2$$

erörtert wurde, ist die Möglichkeit, dass das eintretende Sauerstoffatom zwischen die beiden Kohlenstoffatome trete, dass aus dem Aethylalkohol:

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2(OH)\end{matrix} \quad \text{etwa eine Verbindung:} \quad O\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}O$$

entstehen könnte, gar nicht discutirt worden. — Sind diese beiden Annahmen auch nicht ganz allgemein zuverlässig, so führt ihre Anwendung doch bei der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Probleme zu Folgerungen, welche unter einander gut übereinstimmen. Nur in vereinzelten Fällen ist man gezwungen einen Reactionsverlauf zuzugeben, welcher ihnen nicht entspricht.

Den Schluss dieser Betrachtungen, welche die Ableitung der Structur erläutern sollen, möge endlich die Entwickelung der Constitution der Aldehyde und Ketone bilden, zweier Körperklassen, welche gewissermassen Mittelglieder zwischen den Alkoholen und den Carbonsäuren darstellen. Die Aldehyde und Ketone sind Verbindungen, welche durch gemässigte Oxydation von Alkoholen entstehen, indem einem Molecül des Alkohols zwei Atome Wasserstoff entzogen werden. So entsteht z. B. aus dem Aethylalkohol der Acetaldehyd:

$$C_2H_6O + O = H_2O + C_2H_4O.$$

Eines der aboxydirten Wasserstoffatome ist jedenfalls das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe; denn der Aldehyd enthält keine Hydroxylgruppe mehr, wie der Verlauf der Einwirkung von Phosphorpentachlorid zeigt:

$$C_2H_4O + PCl_5 = POCl_3 + C_2H_4Cl_2;$$

das Sauerstoffatom wird durch zwei Chloratome vertreten, ohne dass gleichzeitig Wasserstoff austritt, wie es bei dem Vorhandensein einer Hydroxylgruppe der Fall sein müsste. Das Sauerstoffatom muss demnach mit beiden Valenzen an Kohlenstoff haften; dieser Bedingung genügen nur die beiden Formeln:

$$\begin{array}{l} C{\overset{\nearrow O}{\underset{\searrow H}{}}} \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2\diagdown \\ | \quad\quad\;\; O. \\ CH_2\diagup \end{array}$$

Nun liefert der Aldehyd durch weitere Oxydation die Essigsäure $CH_3\text{–}CO \cdot OH$; dieses Verhalten liefert einen bündigen Beweis zu Gunsten der ersten Formel; denn aus einer Verbindung der zweiten Formel, welche an jedes Kohlenstoffatom nur zwei Wasserstoffatome gebunden enthält, wird schwerlich durch einen Oxydationsprocess die an einem Kohlenstoffatom drei Wasserstoffatome enthaltende Essigsäure entstehen. Die erste Formel dagegen erläutert in vollkommener Weise die Stellung des Aldehyds als Zwischenprodukt bei der Oxydation des Aethylalkohols zu Essigsäure:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CO \cdot OH \\ | \\ CH_3 \end{array}.$$

Wie der Acetaldehyd zwischen dem Aethylalkohol und der Essigsäure, so steht zwischen dem normalen Propylalkohol und der Propionsäure der Propionaldehyd C_3H_6O:

$$\begin{array}{c} CH_2(OH) \\ | \\ C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CHO \\ | \\ C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CO\cdot OH \\ | \\ C_2H_5 \end{array}.$$

Die Aldehyde, deren Structur durch die mit einem einwerthigen Kohlenwasserstoffradical verbundene Gruppe $-C\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$ charakterisirt ist, können nur durch Oxydation jener Alkohole entstehen, welche die Gruppe $-CH_2(OH)$ enthalten (primäre Alkohole). Wenn den Alkoholen mit der beiderseits an Kohlenstoff gebundenen Gruppe — C(OH)H — (secundäre Alkohole) durch einen Oxydationsprocess in derselben Weise zwei Wasserstoffatome entzogen werden, so müssen Verbindungen mit der beiderseits an Kohlenstoff gebundenen Gruppe — CO — entstehen. Es sind dies die Ketone, deren einfachster Repräsentant — das dem Propionaldehyd isomere Aceton C_3H_6O — durch Oxydation des Isopropylalkohols entsteht:

$$\begin{array}{c} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{array} CH(OH) \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{array} CO.$$

Ihrer Structur gemäss können sie durch weitere Oxydation nicht in einwerthige Carbonsäuren von gleicher Kohlenstoffzahl übergehen, sondern zerfallen in solche von niedrigerer Kohlenstoffzahl; so liefert z. B. das Aceton neben Kohlensäure Essigsäure:

$$CH_3-CO-CH_3 + 4O = CH_3-CO\cdot OH + CO_2 + H_2O.$$

Zusammenhang zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Constitution.

Die Constitutionsableitungen, welche in dem vorhergehenden Abschnitt als Beispiele zur Erläuterung der für die Erforschung der Structur zu befolgenden Methode gegeben wurden, ruhen auf rein chemischen Grundlagen. Man kann sich nun die Frage vorlegen, ob nicht auch auf physikalischer Basis ein Einblick in die Structur der Molecüle gewonnen werden kann.

Als wir uns mit dem Problem der Moleculargewichtsbestimmung beschäftigten, lernten wir in dem specifischen Gewicht der Dämpfe eine physikalische Eigenschaft kennen, welche direct proportional dem Moleculargewicht ist; diese Constante ist also nur von der Anzahl und Art der zu einem Molecül zusammentretenden Elementaratome, nicht von ihrer Anordnung abhängig und besitzt für isomere Substanzen gleichen Werth. Giebt es nicht andere physikalische Eigenschaften, welche auch von der Gruppirung der Atome beeinflusst werden, und für welche eine gesetzmässige Abhängigkeit von der Structur sich nachweisen und formuliren lässt, so dass sie zur Beurtheilung der Structur in ähnlicher

Weise verwerthet werden können, wie die Dampfdichte, die Gefrierpunktserniedrigung u. s. w. zur Erkenntniss des Moleculargewichts?

Solche von der Constitution abhängigen Eigenschaften — „constitutive", wie sie OSTWALD[1] im Gegensatz zu den „additiven" Eigenschaften bezeichnet, deren Zahlenwerth in einer Verbindung einfach die Summe der den einzelnen Bestandtheilen zukommenden Zahlenwerthe darstellt und von der Art ihrer Aneinanderlagerung nicht beeinflusst wird, — giebt es in grosser Zahl. Zu ihnen gehört z. B. das specifische Gewicht der Flüssigkeiten, das Lichtbrechungsvermögen, das elektrische Leitungsvermögen, das optische Drehungsvermögen, welches die Flüssigkeiten im magnetischen Felde erlangen. Man hat für eine grosse Anzahl von Substanzen bekannter Constitution diese und andere Eigenschaften sorgfältig bestimmt und die an verschiedenen Substanzen beobachteten Eigenschaften mit einander verglichen in der Hoffnung, regelmässige Differenzen aufzufinden, welche bestimmten Aenderungen in der Structur entsprechen. Diese Forschungsrichtung wurde durch H. KOPP[2] begründet, welcher 1842 die Molecularvolumina von Flüssigkeiten nach diesem Gesichtspunkte zu untersuchen begann. Aus den beobachteten Zahlen haben sich derartige Regelmässigkeiten in gewissem Umfang ergeben; dieselben sollen am Schluss des Werkes in einem besonderen Kapitel näher besprochen werden. Auch hat man schon die erkannten Regelmässigkeiten für Constitutionsbetrachtungen zu verwerthen gesucht, indem man bei Substanzen, deren chemische Untersuchung die ihnen zukommende Structur noch zweifelhaft liess, auf Grund der physikalischen Eigenschaften eine Auswahl zwischen den möglichen Formeln traf. Die in dieser Weise gezogenen Schlüsse konnten in einigen Fällen später durch die weitere chemische Untersuchung bestätigt werden. Solche Erfolge berechtigen zu der Erwartung, dass der Erörterung von Structurfragen einst in dem Studium der physikalischen Eigenschaften ein wichtiges Hülfsmittel erwachsen wird. Zur Zeit sind indessen jene gesetzmässigen Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Constitution noch nicht klar genug erkannt, um eine allgemeinere Bedeutung für die Ableitung der Structur beanspruchen zu können.

Neueste Entwicklung der Atomverkettungstheorie; räumliche Configuration der Molecüle (stereochemische Theorien).

Die Erörterung der Atomanordnung innerhalb der Molecüle war durch das Bestreben hervorgerufen, die zahlreich beobachteten Isomeriefälle zu erklären. Wenn die im Vorstehenden entwickelte Atomverkettungstheorie dieser Anforderung sich in jedem einzelnen Falle gewachsen erweist, so ist ihre Aufgabe als erfüllt zu betrachten. Für

---

[1] Abhdlgn. d. sächs. Gesellsch. d. Wiss. XV, 238. [2] Ann. **46**, 212.

jede der einzelnen beobachteten Verbindungen muss es mit ihrer Hilfe gelingen, eine Constitutionsformel abzuleiten, welche alle ihre Entstehungsweisen und Umsetzungen begreifen lässt und ihr besonderes von allen übrigen Verbindungen abweichendes Verhalten erklärt. Dies ist die erste Forderung, welche wir bei einer Prüfung unserer Theorie aufstellen müssen. Wir erwarten von einer Theorie noch mehr; wir wollen ihr Anregung zu neuen Versuchen entnehmen. In wie hohem Grade die Atomverkettungstheorie dieser Erwartung entsprochen hat, ist bereits früher (S. 56—57) ausgeführt worden.

Als ein Widerspruch gegen die Theorie ist es nicht aufzufassen, wenn sich nicht alle Combinationen, die wir als möglich aus derselben ableiten können, als wirklich bestehend erweisen lassen. Wir dürfen nicht erwarten, dass es gelingen wird, jede beliebige Verbindung darzustellen, welche einer gewissen uns möglich erscheinenden Atomanordnung entspricht; dass alle Umsetzungen, die von der Theorie angedeutet werden, wirklich ausführbar sind. Denn es wird Ursachen, deren Natur uns vorläufig noch unbekannt ist, geben, welche die Existenz bestimmter Atomlagerungen überhaupt unmöglich machen. Oder das Bestehen gewisser Verbindungsformen, das Eintreten gewisser Umsetzungen kann an Bedingungen geknüpft sein, deren Realisirung zur Zeit noch nicht in unserer Macht steht.

Wenn also die Mannigfaltigkeit der Beobachtungen hinter der Mannigfaltigkeit der theoretischen Möglichkeiten zurückbleibt, so brauchen wir deshalb nicht an der Zuverlässigkeit des Fundaments, auf welchem wir unsere theoretischen Betrachtungen aufbauen, zu zweifeln. Wenn aber die Erfahrung mehr Combinationen kennen lehrt, als die Theorie erwarten lässt, wenn in einzelnen Fällen die Anzahl der beobachteten Isomeriefälle die Anzahl der theoretisch möglichen übersteigt, wenn Verbindungen aufgefunden werden, denen wir auf Grund ihres Verhaltens dieselbe Structurformel zuertheilen müssen, und die doch von einander verschieden sind, — dann erweist sich die Theorie als unzulänglich zur Lösung der ihr gestellten Aufgabe.

Die Existenz solcher Beobachtungen kann heute nicht mehr in Abrede gestellt werden; man constatirte „abnorme" Isomeriefälle zunächst nur in geringer Zahl; man ging ihrer Erklärung theils aus dem Wege, theils bemühte man sich doch, sie auf Structurverschiedenheit zurückzuführen, ohne hierbei vor oft sehr gezwungenen und bedenklichen Interpretationen der Thatsachen zurückzuschrecken. Die Beobachtungen, deren Erklärung in dieser Weise Schwierigkeiten verursachte, häuften sich immer mehr und sie veranlassten endlich eine Erweiterung der Theorie: den Uebergang zur Discussion der räumlichen Anordnung der Atome innerhalb der Molecüle.

Die Atomverkettungstheorie hatte sich ja anfangs mit vollem Recht in der Erörterung der Atomlagerung eine gewisse Beschränkung auf-

erlegt; sie suchte zunächst nichts anderes zu ermitteln als die Reihenfolge, nach der die einzelnen Atome mit einander verkettet sind, d. h. zu entscheiden, zu welchen anderen Atomen jedes einzelne Atom in besonders naher Beziehung steht. Wenn z. B. die Isomerie des Aethylenchlorids und Aethylidenchlorids durch die Structurformeln:

$$\begin{array}{l}H\diagdown \\ Cl{-}C{-}{-}C{-}Cl \\ H\diagup\end{array}\!\!\begin{array}{l}\diagup H\\ \\ \diagdown H\end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l}H\diagdown \\ H{-}C{-}{-}C{-}Cl \\ H\diagup\end{array}\!\!\begin{array}{l}\diagup H\\ \\ \diagdown Cl\end{array}$$

ausgedrückt wird, so spricht sich in diesen Formelbildern nur folgender Gedanke aus: Beide Verbindungen enthalten zwei Kohlenstoffatome mit je einer Valenz an einander gebunden, die hiernach frei bleibenden Valenzen werden durch vier Wasserstoffatome und zwei Chloratome gesättigt, und zwar in der einen Verbindung derart, dass an jedes Kohlenstoffatom sich zwei Wasserstoffatome und ein Chloratom anlagern, in der anderen Verbindung derart, dass beide Chloratome mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. Wir können die Formeln in sehr verschiedenartiger Weise schreiben, indem wir in der Ebene des Papiers den einzelnen Atomen andere Orte zuweisen; auch die Formeln:

$$\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & | & & | & \\ H- & C & - & C & -H \\ & | & & | & \\ & Cl & & Cl & \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & | & & | & \\ H- & C & - & C & -Cl \\ & | & & | & \\ & Cl & & H & \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} & H & & Cl & \\ & | & & | & \\ H- & C & - & C & -H \\ & | & & | & \\ & Cl & & H & \end{array}$$

würden z. B. die Structur der ersten Verbindung wiedergeben; sie sind alle gleichbedeutend, ihre Verschiedenheit ist nur eine scheinbare, in der Schreibweise begründete, denn über die Lagerung der Atome im Raume sollten die Structurformeln keine Auskunft geben.

Dennoch ist es sehr wohl denkbar, dass die Atome bei gleicher Verkettungsweise sich zu verschiedenartigen räumlichen Gebilden zusammenlagern können; und aus dieser Möglichkeit eröffnet sich die Perspective auf eine grössere Zahl von Isomeren, als sie sich vom Standpunkt der älteren Structurlehre ergiebt. Wenn nun die Erfahrung zeigt, dass sich nicht alle beobachteten Isomeriefälle durch eine Verschiedenheit in der Verkettungsweise der Atome erklären lassen, so liegt es nahe, jene „abnormen" Isomeriefälle als durch verschiedenartige räumliche Atomanordnung bedingt anzusehen und nach neuen theoretischen Voraussetzungen zu suchen, welche die räumliche „Configuration" der Molecüle erfolgreich zu discutiren gestatten. Solche Voraussetzungen sind von van 't Hoff[1] 1874 formulirt worden, und ihre Folgerungen von demselben

---

[1] J. H. van 't Hoff, La chimie dans l'espace. (Rotterdam 1875.) Deutsche Bearbeitung von F. Herrmann. (Braunschweig 1877.) — Man hat bis vor Kurzem auch Le Bel auf Grund seiner 1874 erschienenen Abhandlung (Bull. **22**, 337) stets als Urheber der auf S. 80 entwickelten Vorstellung über die Natur des Kohlenstoffatoms citirt; Le Bel erklärt indess neuerdings (Bull. [3] **3**, 788) diese Auslegung seiner früheren Auseinandersetzungen für unrichtig.

im Hinblick auf die beobachteten Isomeriefälle entwickelt worden; eine umfassendere Anwendung erhielten sie 1887 durch J. WISLICENUS.[1] Die Entwickelung dieser „stereochemischen" Lehre gehört demnach der neuesten Zeit an; lässt sich ihre Tragweite auch noch nicht übersehen, so hat sie doch schon Erfolge gezeitigt, welche ihr eine dauernde Stellung sichern. Ihre Geschichte und ihre Grundzüge sollen in dem Schluss dieses Kapitels geschildert werden[2].

Den Anlass zu dieser neuesten Entwicklung der Structurlehre gab die Beobachtung, dass eine grössere Zahl von organischen Verbindungen in verschiedenen Modificationen aufzutreten vermag, die sich durch ihr Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl unterscheiden[3]. Die Weinsäure z. B. wurde in zwei Formen erhalten, von denen die eine die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes nach rechts ablenkt, während die andere sie um ebenso viel nach links dreht; mehr oder weniger analoge Beobachtungen wurden an der Aepfelsäure, Milchsäure und vielen anderen Substanzen gemacht. In chemischer Beziehung zeigen die rechtsdrehende und linksdrehende Modification keine Verschiedenheit von einander; sie müssen gleiche Structur besitzen, denn in allen Reactionen verhalten sie sich gleich bis auf den Punkt, dass in solchen Processen, welche zu optisch „activen" Umwandlungsprodukten führen, wieder aus den beiden Modificationen Reactionsprodukte von entgegengesetztem Drehungsvermögen entstehen. Ausser in dem optischen Verhalten wurde ein Unterschied nur in manchen Fällen in den Löslichkeitsverhältnissen und dem Krystallwassergehalt der Salze beobachtet.

Es muss zunächst befremdlich erscheinen, dass die Beobachtung des Auftretens von optisch verschiedenen Modificationen an organischen Verbindungen die Discussion der räumlichen Atomlagerungsverhältnisse herbeigeführt hat. Denn auch in der anorganischen Chemie sind ja ähnliche Erscheinungen häufig beobachtet, ohne dass sie so weitgehende Speculationen veranlasst haben; wir kennen rechtsdrehenden Quarz und linksdrehenden Quarz; Natriumchlorat, Natriumperjodat und andere Salze existiren in rechtsdrehenden und linksdrehenden Modificationen. Allein zwischen der optischen Activität dieser anorganischen Verbindungen und jener der erwähnten organischen Substanzen besteht ein grosser Unterschied; die Activität der ersteren ist an den festen Zustand gebunden, die Activität der letzteren zeigt sich im flüssigen und gasförmigen Zustand. Wird ein Krystall von rechtsdrehendem oder linksdrehendem Natriumchlorat in Wasser gelöst, so resultirt in beiden Fällen genau

---

[1] Abhdlgn. d. sächs. Gesellsch. d. Wiss. XXIV.

[2] Ausführliche Darstellung s. in AUWERS, Die Entwickelung der Stereochemie (Habilitationsschrift; Heidelberg, 1890); vgl. ferner V. MEYER, Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung, Ber. **23**, 567.

[3] Die hierher gehörigen Erscheinungen sind zusammenfassend behandelt in LANDOLT, Das opt. Drehungsvermögen organ. Substanzen. (Braunschweig 1879.)

dieselbe Lösung, welche kein Drehungsvermögen mehr besitzt. Es geht daraus hervor, dass in diesem Falle das Drehungsvermögen nicht eine Eigenschaft der einzelnen Molecüle ist, sondern erst durch eine bestimmte Art der Zusammenlagerung mehrerer Molecüle im festen Aggregatzustand bedingt wird. Wenn bei dem Uebergang in den flüssigen Aggregatzustand jene eigenthümlichen Molecularaggregate in die einzelnen Molecüle zerfallen, so verschwindet das Drehungsvermögen. Es liegt daher keine Veranlassung vor, im rechtsdrehenden Natriumchlorat andere Einzelmolecüle anzunehmen als im linksdrehenden.

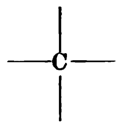
Wird dagegen Rechtsweinsäure in Wasser gelöst, so entsteht auch eine rechtsdrehende Lösung; wird Linksweinsäure aufgelöst, so resultirt eine Lösung, welche bei gleicher Concentration die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes um ebenso viel nach links dreht. In diesem Falle — und ebenso bei einer grossen Zahl anderer Kohlenstoffverbindungen — bleibt die optische Activität auch nach dem Uebergang in den flüssigen Zustand bestehen[1]. Wollte man auch hier das entgegengesetzte Drehungsvermögen durch die Existenz verschiedenartiger Molecularaggregate erklären, welche aus gleichartigen Einzelmolecülen bestehen, so wäre man zu der ausserordentlich unwahrscheinlichen Annahme genöthigt, dass jene Complexe von mehreren Molecülen auch in der Lösung unverändert bestehen bleiben. Bei solchen Substanzen, welche unzersetzt verdampft werden können, lässt sich diese Vermuthung prüfen; wäre sie richtig, so müsste durch den Uebergang in den Dampfzustand, der doch zweifellos die Zerlegung in Einzelmolecüle herbeiführt, die optische Activität aufgehoben werden. Die Weinsäure lässt diese Prüfung freilich nicht zu, da sie sich beim Erhitzen zersetzt; aber der Versuch ist bei einigen Terpenen und dem Campher von Biot und Gernez ausgeführt und hat ergeben, dass diese Substanzen auch noch im dampfförmigen Zustand ihr Drehungsvermögen in voller Intensität behalten. In diesen Fällen also ist die optische Activität eine Eigenschaft des chemischen Molecüls; die Molecüle der rechtsdrehenden Modification müssen anders beschaffen sein als diejenigen der linksdrehenden Modification.

Für die krystallisirten mit optischem Drehungsvermögen begabten Substanzen ist bekanntlich ein Zusammenhang zwischen ihrer Krystallgestalt und ihrem Verhalten gegen das polarisirte Licht festgestellt.

[1] Ob die in Lösung activen organischen Verbindungen im krystallisirten Zustand überhaupt ihre Activität besitzen, ist nicht bestimmt festgestellt. Man beobachtet bei geschliffenen Platten von Rohrzucker, Weinsäure etc. keine Circularpolarisation; es liegt dies indessen daran, dass diese Krystalle optisch zweiaxig sind, und daher die circulare Doppelbrechung von der viel stärkeren gewöhnlichen Doppelbrechung verdeckt wird. Gegossene Platten zeigen die Erscheinung der Circularpolarisation; im amorphen festen Zustand sind demnach die in Rede stehenden Substanzen optisch activ (vgl. Landolt, a. a. O., S. 14—15).

Diese Substanzen krystallisiren in Formen, welche keine Symmetrie-Ebene besitzen. Die Krystalle mit entgegengesetztem Drehungsvermögen sind zwar von denselben Flächen umgrenzt, aber diese Flächen ordnen sich in verschiedener Weise an einander; der rechtsdrehende Krystall ist nicht das Ebenbild des linksdrehenden, sondern sein Spiegelbild; durch keine Drehung kann er in eine solche Stellung gebracht werden, dass seine Flächen sich mit denen des linksdrehenden Krystalls decken; die beiden Krystalle sind einander „enantiomorph". Der Gedanke, dass bei jenen Verbindungen, deren Drehungsvermögen nicht an den festen Zustand gebunden ist, eine analoge Eigenthümlichkeit in der räumlichen Anordnung ihrer Molecüle bestände, dass die Molecüle der einen Modification enantiomorph seien denen der anderen, ist zuerst von Pasteur[1] ausgesprochen worden. Unabhängig von einander zeigten Le Bel[2] und van t' Hoff[3] 1874, dass in der That die moleculare Structur aller jener organischen Verbindungen eine gewisse Eigenthümlichkeit aufweist, welche einen unsymmetrischen Bau des Molecüls und das Auftreten zweier enantiomorpher Formen unter bestimmten einfachen Voraussetzungen über die räumliche Orientirung der vier Kohlenstoffvalenzen nothwendigerweise zur Folge haben muss.

Wenn man eine Vorstellung zu gewinnen sucht, in welcher Art die vier Valenzen von einem Kohlenstoffatom ausgehen können, so könnte man zunächst die Annahme in Betracht ziehen, dass ihre Richtungen alle in einer und derselben Ebene liegen. Die gleichförmigste Vertheilung würde in diesem Falle durch das Schema:



ausgedrückt werden, nach welchem die Richtungen der vier Valenzen vier rechte Winkel einschliessen. Allein diese Annahme führt zu Folgerungen, welche durch die Erfahrung nicht bestätigt werden; es müsste schon jedes Disubstitutionsprodukt des Methans CH_2X_2 in zwei isomeren Modificationen auftreten können:

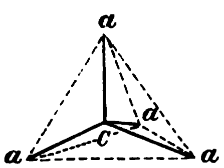
```
   H            H
   |            |
X—C—X   und  H—C—X ,
   |            |
   H            X
```

eine derartige Isomerie ist indessen niemals beobachtet worden. Bei jeder anderen weniger gleichförmigen Vertheilung der Valenzen in einer Ebene würden sich bereits für Monosubstitutionsprodukte des Methans (CH_3X) Isomerie-Möglichkeiten ergeben. Da indess Mono- und Disub-

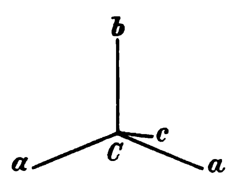
[1] Leçons de chimie, p. 25 (Paris 1860). [2] Bull. **22**, 337. [3] a. a. O.

stitutionsprodukte des Methans stets nur in einer einzigen Modification erhalten sind, so ist die Annahme der vier Kohlenstoffvalenzen in einer und derselben Ebene überhaupt zu verwerfen.

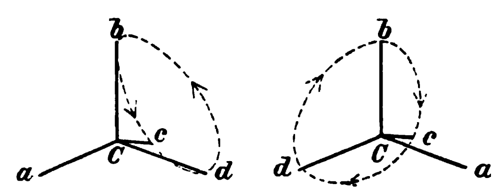
Wenn man demnach genöthigt ist zuzugeben, dass die vier Kohlenstoffvalenzen nicht in einer Ebene liegen, so bleibt nun als einfachste Vorstellung die Annahme übrig, dass sie in dem das Kohlenstoffatom umgebenden Raume vollkommen gleichartig vertheilt sind, derart dass die Richtung jeder einzelnen Valenz mit der Richtung jeder anderen den gleichen Winkel bildet. Diese Vorstellung kann dadurch versinnlicht werden, dass das Kohlenstoffatom im Mittelpunkt eines regulären Tetraëders befindlich, seine Valenzen nach den Ecken desselben gerichtet gedacht werden:



Welche Isomerie-Möglichkeiten ergeben sich nun aus dieser Annahme, wenn in einer Verbindung Ca_4 successive die Gruppen *a* durch andersartige ersetzt werden? Denken wir uns zunächst eine Gruppe *b* eintreten, so ist es selbstverständlich gleichgültig, an welcher Tetraëder-Ecke die Substitution stattfindet; auch wenn in die Verbindung $Ca_3\ b$ noch eine dritte Gruppe *c* an Stelle von *a* eingeführt wird, ist nur eine Configuration denkbar, da alle drei Gruppen *a* zur Gruppe *b* genau dieselbe Stellung besitzen. Mono- und Disubstitutionsprodukte des Methans können demnach, der Erfahrung entsprechend, nur in einer Modification auftreten. Wenn aber jetzt in die Verbindung $Ca_2\ b\ c$:



an Stelle von einer Gruppe *a* die von *a*, *b* und *c* verschiedene Gruppe *d* eintritt, so entstehen zwei verschiedene Configurationen, je nachdem die in der Figur rechts stehende oder die linksstehende Gruppe *a* substituirt wird:



Denn denken wir uns in der Bindestelle von *a* stehend, so müssen wir, um von *b* über *c* nach *d* zu gelangen, auf der Peripherie des durch die drei entsprechenden Bindestellen gelegten Kreises einmal in der Richtung des Uhrzeigers, das andere Mal in entgegengesetzter Richtung vorschreiten. Die beiden Systeme sind nicht mit einander identisch, sie können durch keine Drehung zur Deckung gebracht werden; sie besitzen keine Symmetrie-Ebene und verhalten sich zu einander wie Gegenstand und Spiegelbild, wie zwei enantiomorphe Krystalle.

Nach jener Annahme über die räumliche Vertheilung der Kohlenstoffvalenzen erscheint demnach das Auftreten von zwei verschiedenen einander enantiomorphen Configurationen bei allen Verbindungen möglich, welche ein Kohlenstoffatom enthalten, das durch seine vier Valenzen an vier von einander verschiedene Atome bezw. Radicale gebunden ist. Nun weisen in der That die Molecüle aller jener in flüssigem Zustand optisch activen Verbindungen solche „asymmetrische Kohlenstoffatome" auf. Die Milchsäure z. B. ist nach der Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 & & OH \\ & C & \\ H & & CO_2H \end{matrix},$$

die Aepfelsäure nach der Formel:

$$\begin{matrix} CO_2H & & OH \\ & C & \\ CO_2H-CH_2 & & H \end{matrix}$$

constituirt, die Weinsäure enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome:

$$\begin{matrix} OH \\ | \\ H-C-CO_2H \\ | \\ H-C-CO_2H \\ | \\ OH \end{matrix} \qquad \text{u. s. w.}$$

Die optische Activität dieser Verbindungen und ihre Fähigkeit, in zwei entgegengesetzt optisch activen Formen aufzutreten, wird demzufolge nach der Theorie von Le Bel und van 't Hoff eben auf die unsymmetrische Gestalt ihrer Molecüle und die Möglichkeit der Bildung solcher enantiomorpher Configurationen zurückgeführt. Diese Möglichkeit besteht nur bei Verbindungen, deren Molecül mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, und wirklich ist optische Activität im flüssigen Zustande nur bei solchen Verbindungen beobachtet worden. Das optische Drehungsvermögen muss demzufolge erhalten bleiben bei Reactionen, welche die Asymmetrie des Kohlenstoffs nicht aufheben. Wenn wir z. B. im optisch activen Amylalkohol:

$$\begin{matrix} CH_3 & & H \\ & C & \\ C_2H_5 & & CH_2(OH) \end{matrix}$$

die Hydroxylgruppe durch Jod, Cyan, Carboxyl oder Amid ersetzen:

$$\begin{matrix} CH_3 & & H \\ & C & \\ C_2H_5 & & CH_2J \end{matrix};\quad \begin{matrix} CH_3 & & H \\ & C & \\ C_2H_5 & & CH_2\cdot CN \end{matrix};\quad \begin{matrix} CH_3 & & H \\ & C & \\ C_2H_5 & & CH_2\cdot CO_2H \end{matrix};\quad \begin{matrix} CH_3 & & H \\ & C & \\ C_2H_5 & & CH_2\cdot NH_2 \end{matrix},$$

so bleibt die Asymmetrie des Kohlenstoffatoms bestehen, und diese Umwandlungsprodukte des optisch activen Ausgangsprodukts werden daher ebenfalls optisch activ sein. Wird aber die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt:

$$\begin{matrix} CH_3 & & H \\ & C & \\ C_2H_5 & & CH_3 \end{matrix},$$

so wird durch diese Substitution eine der vier verschiedenen an das asymmetrische Kohlenstoffatom gelagerten Gruppen einer anderen gleich gemacht; die Asymmetrie ist aufgehoben, und damit muss auch die optische Activität verschwinden. Diese Folgerungen der Theorie — sowie eine grosse Zahl anderer — sind durch das Experiment durchaus bestätigt[1].

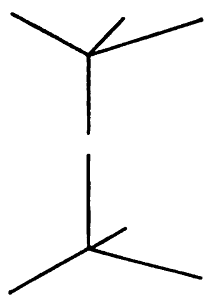
In dem speciellen Theil wird sich noch oft Gelegenheit bieten, auf die Erscheinung der optischen Activität und ihren Zusammenhang mit dem Vorkommen asymmetrischer Kohlenstoffatome zurückzukommen; es sollen dann auch die Complicationen besprochen werden, welche das Vorhandensein von mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen in einem Molecül bedingt. Hier sei nur noch darauf hingewiesen, dass alle Verbindungen, welche in optisch activen Modificationen vorkommen, stets auch in einer optisch inactiven Form auftreten. Das Molecül dieser inactiven Modification entsteht durch den Zusammentritt von einem rechtsdrehenden und einem linksdrehenden Molecül; sie kann einerseits durch geeignete Mittel in die entgegengesetzt activen Formen zerlegt, andererseits aus den letzteren zusammengesetzt werden. Die Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen erhält man direct in activer Form nur dann, wenn man sie aus Naturprodukten oder aus Gährungsprocessen abscheidet oder sie aus anderen optisch activen Verbindungen gewinnt. Stellt man sie synthetisch aus inactiven Verbindungen her, so resultirt stets die inactive Modification, welche einer Zerlegung bedarf, um die optische Activität hervortreten zu lassen. Es ist dies nach der im Vorstehenden entwickelten Theorie selbstverständlich; wenn aus einer Verbindung $Ca_2\,b\,c$ durch Substitution die Verbindung mit asymmetrischem Kohlenstoffatom $Ca\,b\,c\,d$ hervorgeht (vgl. d. Fig. auf S. 80), so ist offenbar die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung der beiden enantiomorphen Configurationen genau die gleiche; es werden die rechtsdrehenden Molecüle in genau ebenso grosser Menge

[1] Vgl. die 2. Auflage der citirten Broschüre VAN 'T HOFF's: Dix années dans l'histoire d'une théorie. (Rotterdam 1887.)

wie die linksdrehenden gebildet werden, und infolge der Vereinigung je eines rechtsdrehenden mit je einem linksdrehenden Molecül muss die inactive Modification hervorgehen.

Der Versuch, zwischen der optischen Activität organischer Verbindungen im flüssigen Zustand und ihrer Constitution einen Zusammenhang zu erkennen, hatte den Anstoss zur Erörterung der räumlichen Atomlagerungsverhältnisse innerhalb der Molecüle gegeben. Nachdem dieser Versuch so erfolgreich ausgefallen war, musste es verlockend erscheinen, die Consequenzen der neuen Anschauung über die räumliche Vertheilung der Kohlenstoffvalenzen weiter zu entwickeln und zu prüfen, ob sich auf dieser Grundlage nicht, wie für das Auftreten von optisch verschiedenen Modificationen, auch für die übrigen abnormen Isomeriefälle eine Erklärung finden lässt.

Werden zwei Kohlenstoffatome durch je eine Valenz mit einander verknüpft, während die sechs übrigen Valenzen zunächst in beliebiger anderer Weise gesättigt angenommen werden, so kann das so entstehende *System:*



unendlich viele Configurationen annehmen. Jede Valenzrichtung des oberen Kohlenstoffatoms kann vertical über einer Valenzrichtung des unteren Kohlenstoffatoms liegen, oder um einen Winkel von beliebiger Grösse dagegen verschoben sein. Wollte man annehmen, dass die beiden Kohlenstoffatome in jeder dieser Lagen mit einander zusammentreten und in der einmal angenommenen Lage beharren können, so ergäbe sich die Existenzmöglichkeit von unzähligen Isomeren der Formel

C *abc*
|
C *abc*

gleichgültig, ob *a*, *b* und *c* gleich oder verschieden wären. Schon das Aethan $CH_3—CH_3$ oder der Chlorkohlenstoff $CCl_3—CCl_3$ müssten in unzählig vielen Modificationen auftreten. Eine solche Isomerie ist nicht beobachtet worden; zudem muss nicht nur die Möglichkeit, sondern auf Grund der heutigen physikalischen Anschauungen sogar die Nothwendigkeit von Bewegungen der Atome innerhalb des Molecüls zugegeben werden. Eine der einfachsten denkbaren Bewegungen wäre die Rotation der Kohlenstoffatome um die sie verbindende Axe; wenn man

annimmt, dass beide Atome unabhängig von einander in gleichem oder in entgegengesetztem Sinne mit gleicher oder verschiedener Geschwindigkeit in dieser Weise rotiren können, so ist ersichtlich, dass jede einzelne jener möglichen Configurationen in jedem Augenblick in jede beliebige andere übergehen kann. So lange nicht besondere Ursachen zur Herbeiführung einer bestimmten gegenseitigen Lage der beiden Kohlenstoffatome vorhanden sind, ist diese Annahme einer freien Rotation zweier durch einfache Bindung verketteter Kohlenstoffatome um die sie verbindende Axe möglich und in manchen Fällen wahrscheinlich; denn das Aneinanderhaften der Bindestellen der beiden Atome und die Richtung der ihre Bindung bewirkenden Valenzen wird durch dieselbe in keiner Weise beeinflusst.

Eine Veranlassung für die Herbeiführung einer bestimmten gegenseitigen Stellung der beiden Kohlenstoff-Systeme wird indess vorliegen, wenn die sechs frei bleibenden Valenzen des Kohlenstoffatompaares durch von einander verschiedene Atome bezw. Atomgruppen gesättigt werden. Die an das Kohlenstoffatompaar herantretenden Complexe werden auf einander in gewisser Weise einwirken; die chemische Affinitätswirkung eines Atoms wird nicht vollständig durch die Bindung an ein Kohlenstoffatom erschöpft sein, sondern sich noch auf andere, wenn auch nicht direct mit ihm verbundene, Atome desselben Molecüls erstrecken. Es wird daher die Rotation der Kohlenstoffatome beeinflusst werden durch das Streben der mit den grösseren Affinitäten auf einander wirkenden Atome, sich einander möglichst zu nähern. Im Aethylenchlorid CH_2Cl-CH_2Cl z. B. sind die beiden Kohlenstoffatome mit Wasserstoff- und Chloratomen verbunden. Ein Atom Chlor besitzt eine grössere Verwandtschaft zu einem Atom Wasserstoff, als ein Atom Wasserstoff zu einem gleichartigen und ein Atom Chlor zu einem gleichartigen. Von den beiden Hauptlagen:

H H Cl   H H Cl

und

H H Cl   Cl H H

wird daher die zweite, in welcher je ein Chloratom und ein Wasserstoffatom sich in grösstmöglicher Nähe befinden, eine besonders begünstigte Configuration[1] darstellen.

Nach Wislicenus[2] sind solche begünstigten Configurationen nicht als absolut stabil zu denken; unter dem Einfluss von Wärmestössen wird das System aus dieser Lage bald mehr bald weniger verrückt werden und dann wieder in die begünstigte Lage zurückzukehren suchen. Könnte man daher in einem bestimmten Augenblick eine grössere Zahl von Molecülen in ihren Lagen fixiren, so würde man zwar alle

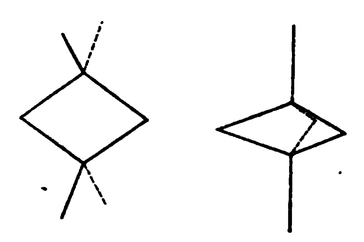
[1] Ueber die für die Beurtheilung der begünstigten und der unbegünstigten Configurationen in Rücksicht zu ziehenden Momente vgl. Baeyer, Ann. 258, 183.

[2] a. a. O.

möglichen Configurationen vorfinden, aber die durch die stärksten anziehenden Kräfte bedingte Lage, bezw. wenig davon abweichende Lagen in besonders grosser Zahl. Das Verhältniss wird sich ändern je nach der Temperatur, d. h. je nach der Energie der Wärmestösse, welcher die Molecüle unterworfen sind. Bei höherer Temperatur werden die unbegünstigten Configurationen häufiger werden, aber auch dann werden noch die begünstigten Configurationen in grösserer Anzahl vorhanden sein.

Im Gegensatz zu dieser Vorstellung nehmen gegenwärtig mehrere Forscher eine dauernde Fixirung der beiden Kohlenstoff-Systeme in derjenigen Configuration an, welche den richtenden Kräften am meisten entspricht[1].

Ganz anders aber liegen die Verhältnisse für Kohlenstoffatome, welche durch doppelte oder dreifache Bindung mit einander verkettet sind:



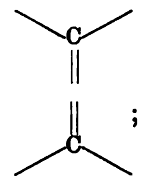
Die **Rotationsfähigkeit der Kohlenstoffatome gegen einander**, welche bei einfacher Bindung eine fortdauernde Veränderung der gegenseitigen Stellung oder das Aufsuchen der stabilsten Configurationen ermöglicht, ist aufgehoben. Würde das eine Kohlenstoffatom z. B. schneller rotiren als das mit ihm verbundene, so würden die Bindestellen der beiden Atome abwechselnd von einander losgerissen werden und wieder zur Deckung kommen. Nur wenn beide Kohlenstoffatome in derselben Richtung und mit gleicher Geschwindigkeit um die gemeinschaftliche Axe rotiren, können ihre Bindestellen dauernd an einander haften bleiben. Die stereochemischen Erwägungen führen also zu der Annahme, dass im Gegensatz zur einfachen Bindung die **mehrfache Bindung zweier Kohlenstoffatome ihre freie Rotation um die gemeinschaftliche Axe unmöglich macht**. Diese Annahme erhält nun eine erhöhte Berechtigung dadurch, dass sich aus ihr gewisse Isomeriefälle bei Verbindungen mit doppelter Kohlenstoffbindung als möglich entwickeln lassen, für deren wirkliche Existenz eine grosse Reihe von Beobachtungen spricht.

In dem oben für die doppelte Kohlenstoffbindung gegebenen Schema sind die zur Verknüpfung der beiden Kohlenstoffatome dienenden Valenzen als in der Ebene des Papiers liegend gedacht; von den vier frei bleibenden Valenzen befinden sich je zwei zu den beiden Seiten dieser Ebene. Denken wir uns die Ebene, welche die vier Valenzrichtungen der

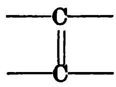
---

[1] Vgl. Bethmann, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 408. — Baeyer, Ann. **258**, 180. — Auwers u. V. Meyer, Ber. **23**, 2079.

Doppelbindung enthält, senkrecht zur Ebene des Papiers, so erhalten wir das Schema:



zwei Valenzen befinden sich rechts, die beiden anderen links von dem doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaar, was künftig durch das einfachere Schema:



ausgedrückt werden möge. Wenn in einer Verbindung, in welcher die freien Valenzen durch vier gleichartige Radicale *a* gesättigt sind, eines derselben durch ein Radical *b* ersetzt wird, so ist der Ort der Substitution zunächst gleichgültig. Auch wenn in die Verbindung

$$\begin{array}{c} a-C-b \\ \| \\ a-C-a \end{array}$$

ein zweites Radical *b* an das schon mit *b* verbundene Kohlenstoffatom tritt, ist nur eine Configuration:

$$\begin{array}{c} b-C-b \\ \| \\ a-C-a \end{array}$$

möglich. Tritt aber das zweite Substituens — sei es nun dem ersten gleich oder ungleich — an das andere Kohlenstoffatom, so ergeben sich bei gleicher Verkettungsweise je zwei räumlich verschiedene Combinationen als möglich:

$$\begin{array}{c} a-C-b \\ \| \\ a-C-b \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} a-C-b \\ \| \\ b-C-a \end{array}$$

$$\begin{array}{c} a-C-b \\ \| \\ a-C-c \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} a-C-b \\ \| \\ c-C-a \end{array}$$

Die gleichartigen Radicale können sich entweder auf derselben Seite des Kohlenstoffatompaares oder auf verschiedenen Seiten befinden; im ersten Fall bezeichnet man die Configuration als plansymmetrisch, im zweiten als centrisch- oder axialsymmetrisch. Zweckmässiger unterscheidet man Isomere dieser Art durch die Vorsilben: „cis“ (= plansymmetrisch) und „cis-trans“ (= axialsymmetrisch)[1].

---

[1] Baeyer, Ann. **245**, 137.

Nun ist in der That eine erhebliche Zahl von Isomeriefällen an ungesättigten Verbindungen beobachtet worden, für welche auf Grund der Atomverkettungstheorie eine Deutung kaum gefunden werden konnte, während ihr Auftreten bei Mitberücksichtigung der räumlichen Atomlagerungsverhältnisse mit den oben entwickelten Folgerungen durchaus im Einklang steht. Das Studium der Fumarsäure und Maleïnsäure z. B. führte dazu, beiden Säuren die Structurformel:

$$CO_2H-CH=CH-CO_2H$$

beizulegen; ihre Verschiedenheit war durch Abweichungen in der Structur gar nicht — oder doch wenigstens nur mit Hülfe sehr gewagter Annahmen — zu erklären; sie erscheint selbstverständlich, wenn wir in der einen Säure die plansymmetrische, in der anderen die axialsymmetrische Form erblicken:

$$\begin{array}{c} H-C-CO_2H \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{array} ; \qquad \begin{array}{c} H-C-CO_2H \\ \| \\ CO_2H-C-H \end{array} .$$

In derselben Weise können alle übrigen „abnormen“ Isomeriefälle, soweit sie ungesättigte Verbindungen betreffen, erklärt werden; auch kann man in den meisten Fällen bereits mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit ableiten, welche Configuration jeder einzelnen der beobachteten isomeren Verbindungen entspricht.

Aus der Discussion der räumlichen Atomlagerungsverhältnisse hat sich uns demnach die Möglichkeit zweier neuer Gruppen von Isomerieerscheinungen bei gleicher Verkettungsweise der einzelnen Atome ergeben:

1. bedingt durch das Vorhandensein asymmetrischer Kohlenstoffatome.

2. bedingt durch das Vorhandensein doppelt gebundener Kohlenstoffatompaare.

Es muss hervorgehoben werden, dass diese beiden Arten der Isomerie von durchaus verschiedener Ordnung sind. Bei Isomeren der ersten Art (vgl. die Figuren auf S. 80) ist die Anordnung der an das asymmetrische Kohlenstoffatom angelagerten Gruppen nur in dem Grade verschiedenartig, wie sich Gegenstand und Spiegelbild unterscheiden; in den beiden isomeren Molecülen herrscht derselbe chemische Gleichgewichtszustand, und die Isomerie solcher Verbindungen äussert sich demzufolge nur in physikalischen Eigenschaften, während in chemischer Beziehung sich beide Isomere gleichartig verhalten. Anders bei den Isomeren der zweiten Art (vgl. S. 86); hier ist der Unterschied in der Construction der isomeren Molecüle ein viel gröberer; Atome, welche in einem Falle auf derselben Seite des Zweikohlenstoffsystems sich befinden, sind im anderen Falle auf beide Seiten vertheilt; wo die Isomerie auf solche Verhältnisse zurückgeführt wird, sind auch im chemischen Ver-

halten erhebliche Abweichungen zu erwarten, wie sie z. B. Fumarsäure und Maleïnsäure wirklich zeigen.

In neuerer Zeit sind vielfach stickstoffhaltige organische Verbindungen in isomeren Formen erhalten worden, welchen man auf Grund ihres chemischen Verhaltens gleiche Structurformeln zu ertheilen genöthigt war. Auch auf die oben aus der Stereochemie des Kohlenstoffs abgeleiteten Ursachen für das Zustandekommen räumlich isomerer Verbindungen liessen sich diese Erscheinungen nicht zurückführen. Man hat daher den weiteren Schritt gewagt, die stereochemischen Erörterungen vom Kohlenstoff aus auf andere Elemente auszudehnen, — zunächst im Anschluss an jene unerwarteten Isomerie-Erscheinungen auf den Stickstoff. Hier genüge es, auf diese Speculationen[1] hinzuweisen, auf deren Inhalt gelegentlich der speciellen Besprechung jener Isomeriefälle (vgl. Bd. II, aromatische Oxime) näher zurückzukommen sein wird.

Im Vorstehenden ist die Richtung, in welcher die Stereochemie zur Erklärung von Isomeriefällen gegenwärtig Boden gewinnt, skizzirt. Die Auffindung und Erklärung von neuen Isomerie-Erscheinungen ist indessen nicht das einzige Ergebniss der stereochemischen Erwägungen. Von grosser Bedeutung werden die letzteren für die Erscheinung der „Ringschliessung“. Das Zustandekommen und die Beständigkeit ringförmiger Atomcomplexe hängt, wie die Thatsachen zeigen, von der Zahl und Art der für die Bildung des geschlossenen Kernes verfügbaren Atome ab. BAEYER[2] hat zuerst zur Erklärung dieses Zusammenhangs die räumlichen Atomverhältnisse herangezogen. Die Verfolgung der stereochemischen Theorien lässt es begreifen, warum gewisse ringförmige Complexe sich leicht, warum andere sich schwerer bilden. Eine nähere Ausführung dieser Folgerungen muss den Stellen des speciellen Theiles vorbehalten bleiben, an welchen die bezüglichen Thatsachen zur Besprechung gelangen.

---

[1] VAN 'T HOFF, Ansichten über d. org. Chem. I, 79. WILLGERODT, J. pr. [2] **37**, 450; **41**, 291, 526. BURSH u. MARSH, Journ. Soc. **55**, 656. HANTZSCH u. WERNER, Ber. **23**, 11, 1243. HANTZSCH, Ber. **23**, 2322. BEHREND, Ber. **23**, 454, 1776. BISCHOFF. Ber. **23**, 1967. AUWERS u. V. MEYER, Ber. **23**, 2403.

[2] Ber. **18**, 2277.

Drittes Kapitel.

Die Principien, welche für die Systematik der organischen Verbindungen in Betracht kommen.

(Offene und geschlossene Ketten. — Homologie. — Classificirung nach der Werthigkeit und nach dem Sättigungsgrade.)

Es ist schon mehrfach darauf hingewiesen, dass die Anzahl der Kohlenstoffverbindungen unvergleichlich grösser ist, als die Zahl der Verbindungen irgend eines anderen Elements. Dieser Umstand findet seine Erklärung einerseits in der hohen Werthigkeit des Kohlenstoffs, welche es bedingt, dass schon jedes einzelne Kohlenstoffatom in sehr verschiedenartiger Weise mit anderen Atomen zusammentreten kann, andererseits in der Neigung der Kohlenstoffatome, sich mit einander durch gegenseitige Sättigung ihrer Valenzen zu Complexen zu vereinigen, welche — wie es scheint — aus einer beliebig grossen Zahl einzelner Atome bestehen können. Verbinden sich zwei Kohlenstoffatome mit einander unter Aufwendung je einer Valenz, so resultirt der Complex:

```
 |  |
—C—C— ,
 |  |
```

welcher sechs freie Valenzen zur Verfügung hat, die in beliebiger Weise durch andere Atome gesättigt werden können; tritt ein drittes Kohlenstoffatom dazu:

```
 |  |  |
—C—C—C— ,
 |  |  |
```

so steigt die Zahl der verfügbaren Valenzen auf 8, bei Zutritt eines vierten auf 10, eines fünften auf 12 u. s. w.[1] Eine Grenze für die Verbindungsfähigkeit der Kohlenstoffatome mit einander lässt sich nicht angeben; wir kennen einen Kohlenwasserstoff, dessen Molecül 60 Kohlen-

---

[1] Auch die Atome des Schwefels zeigen, wie aus der Zusammensetzung der Polysulfide ersichtlich ist, die Neigung, sich in grösserer Anzahl mit einander zu verketten. Aber es ist klar, dass infolge der Zweiwerthigkeit des Schwefels die Aneinanderbindung von mehreren Atomen nicht Spielraum für das Zustandekommen so vieler Verbindungsformen schafft, wie sie von längeren Kohlenstoffketten sich ableiten können. Denn wie lang auch eine Kette aus Schwefelatomen sein möge, es bleiben, so lange die Schwefelatome zweiwerthig fungiren, stets nur zwei Valenzen zur Bindung anderer Atome übrig:

$$—S—S—\underbrace{S\ldots\ldots\ldots\ldots}_{S_x}—S—S—S—$$

stoffatome direct an einander gebunden enthält[1]; und wir haben keine Veranlassung daran zu zweifeln, dass diese Zahl noch erheblich überschritten werden kann.

Je nach der Natur des den Molecülen zu Grunde liegenden Kohlenstoffskeletts können wir unter den organischen Verbindungen zunächst zwei grosse Klassen einander gegenüberstellen. Wir kennen einerseits eine grosse Zahl von Verbindungen, deren Molecüle nur „offene Kohlenstoffketten“ enthalten. Diese offenen Ketten können bei gleicher Kohlenstoffatomzahl sehr verschiedenartige Structur besitzen; für sechs Kohlenstoffatome bieten sich z. B. die folgenden fünf Möglichkeiten:

```
          |  |  |  |  |  |
I.       —C—C—C—C—C—C—;
          |  |  |  |  |  |

      |  |  |  |  |                 |  |  |  |  |
II.  —C—C—C—C—C—;        III.  —C—C—C—C—C—;
      |  |  | |  |                 |  | |  |  |
            —C—                        —C—
             |                          |

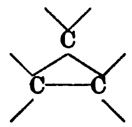
           |                           |
          —C—                         —C—
       |  |  |  |                  |  |  |  |
IV.   —C—C—C—C—;           V.    —C—C—C—C—.
       |  |  |  |                  |  |  |  |
          —C—                      —C—
           |                        |
```

In I sind die Kohlenstoffatome so an einander gelagert, dass jedes ein Glied derselben fortlaufenden Kette darstellt; man bezeichnet Verbindungen, welche solche Kohlenstoffketten enthalten, als normale; im Gegensatz dazu führt die Anordnung der Kohlenstoffatome nach II—V zu mehr oder weniger verzweigten Kohlenstoffketten. Zu den Verbindungen mit offenen Kohlenstoffketten gehören die Fette und viele Substanzen, welche aus den Fetten gewonnen werden können. Man pflegt daher die ganze Klasse der Verbindungen mit offenen Kohlenstoffketten mit dem Sammelnamen „Verbindungen der Fettreihe“ oder nach A. W. HOFMANN „aliphatische Verbindungen“ (von *ἄλειφαρ* Fett) zu belegen.

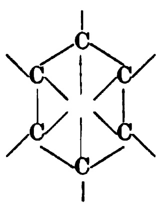
In den offenen Kohlenstoffketten ist jedes Atom direct nur mit den unmittelbar vorangehenden oder unmittelbar darauffolgenden Atomen verknüpft. Es ist nun aber auch möglich, dass zwei Kohlenstoffatome einer und derselben Kette, welche schon indirect durch Vermittelung anderer Kohlenstoffatome mit einander verbunden sind, noch durch directe Bindung sich an einander lagern. So entstehen die „geschlossenen Kohlenstoffketten“ oder „Kohlenstoffringe“. Eine derartige An-

[1] HELL u. HÄGELE, Ber. **22**, 502.

ordnung wird bei Gegenwart von mindestens drei Kohlenstoffatomen möglich; das Kohlenstoffskelett:

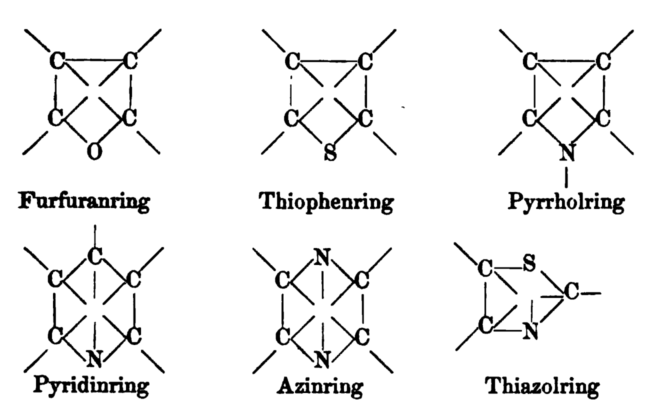


stellt den einfachsten Ring dar. Eine hervorragende Wichtigkeit besitzt die ringförmige Anordnung von s e c h s Kohlenstoffatomen:



Sie findet sich in den Molecülen der B e n z o l d e r i v a t e, einer besonders interessanten und umfangreichen Verbindungsklasse.

Als Glieder derartiger ringförmig angeordneter, „cyclischer" Atomcomplexe können nun neben den Kohlenstoffatomen auch andere Elementaratome fungiren; wir kennen Verbindungen, welche Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome neben Kohlenstoffatomen als Glieder geschlossener Ketten enthalten. Die Atomgruppirungen:



sind Beispiele für solche „Ringe"; jede derselben ist charakteristisch für eine grössere Gruppe von Verbindungen. Den Ringsystemen, welche aus lauter gleichartigen Gliedern — Kohlenstoffatomen — bestehen, reihen sich demnach solche an, deren Glieder verschiedener Art sind. Man kann die ersteren als „i s o c y c l i s c h e", die letzteren als „h e t e r o c y c l i s c h e" bezeichnen.

Die o r g a n i s c h e n V e r b i n d u n g e n können demnach, soweit ihre

Constitution erkannt ist, zunächst in drei grosse Klassen eingetheilt werden:

I. Aliphatische Verbindungen. Verbindungen, deren Molecüle nur offene Ketten von Kohlenstoffatomen enthalten. (Verbindungen der Fettreihe.)

II. Isocyclische Verbindungen. Verbindungen, deren Molecüle geschlossene Ketten von Kohlenstoffatomen enthalten. (Benzolderivate u. a.)

III. Heterocyclische Verbindungen. Verbindungen, welche in ihrem Molecül neben Kohlenstoffatomen auch andere Elementaratome als Glieder geschlossener Ketten enthalten. (Pyridinderivate u. s. w.)

Die Angehörigen der beiden letzten Klassen stellt man in der Regel den Verbindungen der Fettreihe als Verbindungen der aromatischen Reihe gegenüber, weil die Mehrzahl derselben in ihrem chemischen Verhalten gewisse gemeinsame Eigenthümlichkeiten aufweist, welche in scharfem Gegensatz zu dem chemischen Charakter der aliphatischen Verbindungen stehen. Eine nähere Kennzeichnung dieses „aromatischen" Charakters kann erst im zweiten Bande gegeben werden.

Das Princip der Theilung in Verbindungen mit offenen Ketten und in cyclische Verbindungen kann nicht in allen Fällen mit voller Strenge durchgeführt werden. Verbindungen z. B., wie

$$\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \qquad\qquad > O; \\ CH_2-CH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \qquad\qquad > O \\ CH_2-CO \end{array}$$

Butyrolacton — Bernsteinsäureanhydrid

gehören strenggenommen in die Klasse der heterocyclischen Verbindungen, werden aber mit gutem Grunde stets bei den aliphatischen Verbindungen abgehandelt — deshalb, weil ihre ringförmige Atomgruppirung sich nicht in einer grösseren Zahl von Umsetzungen erhält. Die Verbindungen mit offener Kette:

$$\begin{array}{l} CH_2-CO\cdot OH \\ | \\ CH_2-CH_2\cdot OH \end{array}; \qquad \begin{array}{l} CH_2-CO\cdot OH \\ | \\ CH_2-CO\cdot OH \end{array}$$

Oxybuttersäure — Bernsteinsäure

stehen zu ihnen in nächster Beziehung; aus letzteren bilden sie sich durch Wasserabspaltung und gehen durch Wasseraufnahme wieder leicht in dieselben über; sie sind „innere Anhydride" jener Verbindungen. Der cyclische Kern in ihrem Molecül ist bei jedem chemischen Eingriff bereit, sich zu öffnen; fast alle ihre genetischen Beziehungen verknüpfen sie mit aliphatischen Verbindungen, und es wäre daher unnatürlich, sie getrennt von ihren nächsten Verwandten zu behandeln. Dagegen sind die Substanzen:

$$\begin{array}{l} CH = C-CHO \\ | \qquad\quad > O \\ CH = CH \end{array}; \qquad \begin{array}{l} CH = C-CO\cdot OH \\ | \qquad\quad > O \\ CH = CH \end{array},$$

Furfurol — Brenzschleimsäure

welche ein aus denselben Atomen gebildetes Ringsystem enthalten, bei den cyclischen Verbindungen abzuhandeln, weil ihre Entstehungsweisen und Umwandlungen den

cyclischen Complex ihres Molecüls als ihren wirklichen Stammkern erkennen lassen, der seinen Zusammenhang in einer grossen Zahl von Reactionen wahrt.

Für die Classification der einzelnen Verbindungen innerhalb jener drei Hauptklassen besitzen wir in der „Homologie" ein ausgezeichnetes Hülfsmittel. Der chemische Charakter einer Verbindung bleibt im Allgemeinen ungeändert, wenn in ihrem Molecül ein an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom durch die Methylgruppe: $-CH_3$ ersetzt wird. Zwei Verbindungen, deren eine aus der anderen durch eine solche einmalige oder mehrmalige Einführung einer Methylgruppe entstanden gedacht werden kann, bezeichnet man als homolog. Solche Verbindungen lassen sich zu Reihen zusammenstellen, in welchen jedes Glied von dem vorhergehenden durch den Besitz einer Methylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms sich unterscheidet. Die schon öfters erwähnten Kohlenwasserstoffe Methan, Aethan, Propan und Butan bilden z. B. die Anfangsglieder einer homologen Reihe:

			Diff.
Methan:		CH_4	CH_2
Aethan:	$CH_3 \cdot CH_3$ =	C_2H_6	CH_2
Propan:	$C_2H_5 \cdot CH_3$ =	C_3H_8	CH_2
Butan:	$C_3H_7 \cdot CH_3$ =	C_4H_{10}	

u. s. w.

Zwei einander benachbarte Glieder einer homologen Reihe müssen natürlich stets eine Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 zeigen, da dem Austritt eines Wasserstoffatoms der Eintritt eines Kohlenstoffatoms und dreier Wasserstoffatome entspricht ($CH_2 = CH_3 - H$).

Die homologe Reihe der Kohlenwasserstoffe, deren Anfangsglieder oben zusammengestellt sind, bildet eine Gruppe von Verbindungen, welche einander in ihrem chemischen Verhalten äusserst ähnlich sind, welche durch analoge Reactionen erhalten werden können und sich bei der Einwirkung von Reagentien fast gleichartig verhalten. Dieselbe Analogie in dem chemischen Charakter findet sich nun wieder, wenn wir die Verbindungen betrachten, welche aus jenen Kohlenwasserstoffen durch gewisse Aenderungen in der molecularen Zusammensetzung entstehen. Wird z. B. ein Wasserstoffatom ersetzt durch Chlor oder durch Hydroxyl oder durch Carboxyl, so resultiren die homologen Reihen der Chloralkyle, Alkohole und Carbonsäuren:

Methylchlorid:	CH_3Cl	Methylalkohol:	$CH_3(OH)$
Aethylchlorid:	C_2H_5Cl	Aethylalkohol:	$C_2H_5(OH)$
Propylchlorid:	C_3H_7Cl	Propylalkohol:	$C_3H_7(OH)$
Butylchlorid:	C_4H_9Cl etc.	Butylalkohol:	$C_4H_9(OH)$ etc.

Essigsäure:	$CH_3(CO_2H)$
Propionsäure:	$C_2H_5(CO_2H)$
Buttersäure:	$C_3H_7(CO_2H)$
Baldriansäure:	$C_4H_9(CO_2H)$ etc.

Zwischen den einzelnen Gliedern dieser Reihen besteht dieselbe weitgehende Uebereinstimmung in dem chemischen Charakter. Die Besprechung der organischen Verbindungen wird demnach durch ihre Einordnung in homologe Reihen wesentlich erleichtert, da die Beschreibung eines einzigen Gliedes typisch für die ganze Reihe ist und für die übrigen Glieder in der Regel nur durch wenige Angaben ergänzt zu werden braucht. Auf die Regelmässigkeit in der Zusammensetzungsdifferenz ähnlicher Körper und die sich hieraus ergebende Möglichkeit ihrer Einordnung in Reihen hat zuerst SCHIEL[1] aufmerksam gemacht, welcher sich dadurch ein hervorragendes Verdienst um die Entwickelung der organischen Chemie erworben hat.

Homologe Verbindungen wurden vorher als solche Verbindungen definirt, welche aus einander durch Einführung von Methylgruppen an Stelle von an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen entstehen. Es muss indessen noch hervorgehoben werden, dass man es nur dann mit einer wirklichen Homologie zu thun hat, wenn durch diese Substitution nicht diejenige Atomgruppe verändert wird, welche für den chemischen Charakter der betreffenden Verbindung bestimmend ist. Beim Acetaldehyd: $CH_3—C\genfrac{}{}{0pt}{}{/H}{\backslash\backslash O}$ z. B. bedingt die Gegenwart der Gruppe —CHO die chemischen Eigenthümlichkeiten; aus dem Acetaldehyd kann man sich durch Ersatz eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms mittelst der Methylgruppe das Aceton $CH_3—CO—CH_3$ entstehend denken; trotzdem ist das Aceton nicht dem Acetaldehyd homolog, denn es enthält nicht mehr die für die Aldehyde charakteristische Gruppe —CHO und gehört daher in eine ganz andere Reihe von Verbindungen. Tritt aber in das Molecül des Acetaldehyds eine Methylgruppe ein, ohne den Complex —CHO zu beeinflussen, so entsteht eine Verbindung aus derselben Reihe; der Propionaldehyd $CH_3—CH_2—CHO$ ist ein wahres Homologes des Acetaldehyds $CH_3—CHO$.

Die Glieder der vorhin erwähnten homologen Reihen entstehen aus den zugehörigen Kohlenwasserstoffen, indem ein Wasserstoffatom durch einwerthige Atome oder Atomgruppen ersetzt wird. Man kann sie daher als einwerthige Abkömmlinge der Kohlenwasserstoffe bezeichnen. Andere Verbindungsreihen leiten sich von den Kohlenwasserstoffen durch Ersatz mehrerer Wasserstoffatome ab; von dem Propan $CH_3—CH_2—CH_3$ deriviren z. B. die Alkohole:

$$\begin{array}{c} CH_2(OH) \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad ; \quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad : \text{Einwerthige Alkohole,}$$

Propylalkohol　　Isopropylalkohol

[1] Ann. **43**, 107; **110**, 141.

$$\begin{array}{c} CH_2(OH) \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_3 \end{array} ; \quad \begin{array}{c} CH_2(OH) \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2(OH) \end{array}$$

Propylenglykol Trimethylenglykol : Zweiwerthige Alkohole,

$$\begin{array}{c} CH_2(OH) \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_2(OH) \end{array}$$

Glycerin : Dreiwerthiger Alkohol;

von dem Aethan $CH_3—CH_3$ die Carbonsäuren:

$CH_3—CH_2—CO_2H$: Einwerthige Säure,
Propionsäure

$$CH_3—CH\begin{array}{l} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{array} ; \quad \begin{array}{c} CH_2—CO_2H \\ | \\ CH_2—CO_2H \end{array}$$

Isobernsteinsäure Bernsteinsäure : Zweiwerthige Säuren,

$$CO_2H—CH_2—CH\begin{array}{l} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{array}$$

Aethenyltricarbonsäure : Dreiwerthige Säure,

$$\begin{array}{r} CO_2H \diagdown \\ CO_2H \diagup \end{array} CH—CH \begin{array}{l} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{array}$$

Acetylentetracarbonsäure : Vierwerthige Säure.

Die Abkömmlinge der einzelnen Kohlenwasserstoffreihen können demnach unter Berücksichtigung einerseits der Art der an Stelle von Wasserstoffatomen eintretenden Substituenten und andererseits der Anzahl der vertretenen Wasserstoffatome in homologe Reihen geordnet werden. Es bleibt uns noch zu besprechen, nach welchen Gesichtspunkten die Kohlenwasserstoffreihen selbst classificirt werden. Es ist bisher nur eine solche Reihe erwähnt worden (S. 93): die mit dem Methan CH_4 beginnende homologe Reihe der sogenannten „G r e n z k o h l e n w a s s e r s t o f f e“. Diese Bezeichnung führen die betreffenden Kohlenwasserstoffe deshalb, weil in ihren Molecülen zur Bindung der Kohlenstoffatome an einander so wenig Valenzen, wie nur irgend möglich, aufgewendet sind, und daher die Anzahl der zur Bindung von Wasserstoffatomen frei bleibenden Valenzen die höchst mögliche Grenze erreicht. Aus den Formeln:

$$CH_4; \quad CH_3—CH_3; \quad CH_3—CH_2—CH_3 \text{ u. s. w.}$$

ist dies sofort ersichtlich. Enthält ein Kohlenwasserstoff dieser Reihe n C-Atome im Molecül, so sind zu deren Zusammenhang (n—1) Bindungen von je 2 C-Atomen an einander erforderlich; diese Bindungen bedingen den Aufwand von (2n—2) Valenzen; da nun infolge der Vier-

werthigkeit des Kohlenstoffatoms insgesammt 4n Valenzen vorhanden sind, so bleiben $4n-(2n-2) = 2n + 2$ Valenzen zur Bindung von Wasserstoffatomen übrig, und die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe dieser Reihe kann demnach durch die allgemeine Formel C_nH_{2n+2} ausgedrückt werden.

An die Grenzreihe schliessen sich andere Kohlenwasserstoffreihen an, welche wasserstoffärmer sind, weil in ihren Molecülen Kohlenstoffatome zum Theil durch mehrfache Bindung $\left(>C{=}C< \text{ oder } -C{\equiv}C-\right)$ verkettet sind, und daher zur Bindung von Wasserstoffatomen weniger Valenzen frei bleiben. In den Molecülen dieser Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate sind demnach an einer Stelle oder an mehreren Stellen mehr Valenzen zur Bindung der Kohlenstoffatome an einander aufgewendet, als zu ihrem Zusammenhalt durchaus nothwendig ist. Dieser Umstand bedingt es, dass diese Verbindungen oft die Fähigkeit zeigen, weitere Elementaratome — namentlich den Wasserstoff oder die Halogene — in ihre Molecüle aufnehmen zu können, ohne dafür andere Atome austreten zu lassen. Während z. B. in einen Kohlenwasserstoff der Grenzreihe Bromatome nur eintreten können, wenn gleichzeitig Wasserstoffatome austreten (Substitution):

$$C_2H_6 + 2Br_2 = C_2H_4Br_2 + 2HBr,$$

können die wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe Bromatome durch Addition aufnehmen und in Verbindungen der Grenzreihe übergehen, indem die mehrfache Kohlenstoffbindung in einfache übergeht, und die dadurch verfügbar werdenden Valenzen sich mit den Bromatomen sättigen:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix}.$$

Im Hinblick auf diese Verhältnisse bezeichnet man die Verbindungen der Grenzreihe als gesättigte Verbindungen, die wasserstoffärmeren als ungesättigte Verbindungen.

Unter den ungesättigten Kohlenwasserstoffreihen ist die wasserstoffreichste diejenige, deren Glieder nur zwei Wasserstoffatome weniger im Molecül enthalten, als die Glieder von gleicher Kohlenstoffzahl in der Grenzreihe; sie ist durch den für die Zusammensetzung ihrer Einzelglieder allgemein gültigen Ausdruck C_nH_{2n} charakterisirt; sie beginnt mit dem Aethylen C_2H_4 und führt daher auch die Bezeichnung Aethylenreihe. Die Molecularformel jedes einzelnen Kohlenwasserstoffs aus dieser Reihe stellt ein ganzzahliges Multiplum von CH_2 dar:

Aethylen: $C_2H_4 = (CH_2)_2$
Propylen: $C_3H_6 = (CH_2)_3$
Butylen: $C_4H_8 = (CH_2)_4$
Amylen: $C_5H_{10} = (CH_2)_5$ etc.;

alle diese Kohlenwasserstoffe besitzen demnach gleiche procentische Zusammensetzung, sind aber von einander durch verschiedene Moleculargrösse unterschieden. Man bezeichnet eine solche Beziehung in der Zusammensetzung als Polymerie.

Auf die Aethylenreihe folgen die Kohlenwasserstoffreihen mit successive fallendem Wasserstoffgehalt[1]:

$$C_nH_{2n-2}; \quad C_nH_{2n-4}; \quad C_nH_{2n-6}.$$

Von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen leiten sich nun wieder zahlreiche Verbindungen durch Substitution der Wasserstoffatome in verschiedenartigster Weise ab. Sie können ebenso wie die Derivate der Grenzkohlenwasserstoffe in einwerthige, zwei-, drei- und mehrwerthige Verbindungen eingetheilt und in homologe Reihen eingeordnet werden.

Im Vorstehenden sind die Gesichtspunkte entwickelt, welche für die Systematik der aliphatischen Verbindungen massgebend sind. Auch für die Classificirung der Verbindungen aus den beiden anderen Hauptklassen (S. 92), welche durch das Vorhandensein von ringförmigen Atomcomplexen in ihren Molecülen charakterisirt sind, kommen dieselben Gesichtspunkte in Betracht; doch müssen hier noch andere Principien hinzugezogen werden, wie z. B. die Anzahl der in einem Molecül vereinigten cyclischen Complexe und die Art ihrer Aneinanderlagerung; auf diese Verhältnisse soll erst bei der speciellen Besprechung dieser Verbindungen näher eingegangen werden.

Von den zahlreichen organischen Verbindungen, denen man fertig gebildet in der Natur begegnet, ist ein erheblicher Theil in ihrer Constitution klar gestellt; diese könnten daher an der ihnen infolge ihrer Structur zukommenden Stelle des Systems, dessen Grundzüge oben dargelegt sind, besprochen werden. Allein einstweilen erweist sich eine derartige Behandlung noch nicht durchgehends als zweckmässig; wichtige Beziehungen der betreffenden Verbindungen zu anderen ihnen augenscheinlich nahe verwandten Substanzen, welche noch nicht genügend aufgeklärt sind, um einen bestimmten Platz im System angewiesen zu erhalten, würden nicht scharf genug hervortreten. Es empfiehlt sich

[1] Man drückte früher die Zugehörigkeit der einzelnen Kohlenwasserstoffe zu einer dieser Reihen nach A. W. Hofmann's Vorschlag in der Weise aus, dass man ihre Namen mit Endungen versah, deren Vocal den Sättigungsgrad bezeichnen sollte. Die charakteristische Endung war

für die Reihe C_nH_{2n+2}: an,
" " " C_nH_{2n} : en,
" " " C_nH_{2n-2}: in,
" " " C_nH_{2n-4}: on,
" " " C_nH_{2n-6}: un.

Der Kohlenwasserstoff C_6H_{14} erhielt also die Bezeichnung Hexan, C_6H_{12} Hexen, C_6H_{10} Hexin etc. — Diese Nomenclatur ist indessen nur für die erste Reihe in Gebrauch geblieben.

daher, jene Gruppen von Naturstoffen (Glukoside, Alkaloïde, Eiweissstoffe etc.), welche theilweise oder ausschliesslich Verbindungen von noch unermittelter Atomanordnung umfassen, einstweilen zu einer besonderen vierten Klasse zusammenzufassen, welche erst nach Besprechung der oben aufgestellten drei Hauptklassen abzuhandeln ist.

Viertes Kapitel.

Die gebräuchlichsten Operationen, welche bei der Darstellung und Untersuchung organischer Verbindungen auszuführen sind.

(Erhitzen von Substanzen mit einander. — Einfache und fractionirte Destillation; Destillation mit Wasserdampf. — Trennung von Flüssigkeiten und festen Körpern; Filtration, Extraction. — Krystallisation. — Trocknung. — Bestimmung des Schmelzpunkts, Siedepunkts und specifischen Gewichts. — Thermometerprüfung.)

Von den Operationen, welche das Studium der organischen Verbindungen nothwendig macht, sind bisher nur diejenigen beschrieben worden, die zur Analyse und zur Moleculargewichtsbestimmung dienen (Kapitel 1). In diesem Kapitel sollen einige Operationen mit den dabei in Gebrauch kommenden Apparaten besprochen werden, welche häufig bei der Darstellung organischer Verbindungen angewendet werden.

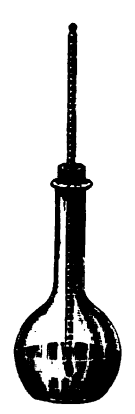


Fig. 25. Kolben mit Thermometer zum Erhitzen von Substanzen in einem Bade.

Handelt es sich bei der Ausführung irgend einer Reaction um das Erhitzen von Substanzen mit einander, so muss dem anzuwendenden Apparat je nach der zu erreichenden Reactionstemperatur und dem Siedepunkte der in Reaction tretenden Substanzen eine verschiedene Form gegeben werden. Ist die Reactionstemperatur niedriger als der Siedepunkt des Substanzgemisches, so kann die Operation einfach in einem Kolben vorgenommen werden, in dessen Hals ein Thermometer mittelst eines Korks eingefügt ist, welch letzterer seitlich einen Ausschnitt besitzt, um beim Erwärmen die sich ausdehnende Luft ungehindert entweichen zu lassen (Fig. 25); man erhitzt den Kolben in einem Wasserbade oder für höhere Temperaturen in einem Bade, das mit Rüböl oder Paraffin gefüllt ist, und regulirt die Flamme so, dass das Thermometer die gewünschte Temperatur zeigt. Kleinere Kölbchen kann man auch vortheilhaft in dem durch Fig. 50 (S. 113) abgebildeten Apparate auf constante Temperatur erhitzen; man ersetzt dann den kupfernen Deckel durch eine Scheibe aus Asbestpappe, in deren Mitte eine kreisrunde Oeffnung zum Durchstecken des Kolbenhalses ausgeschlagen wird. —

In anderen Fällen ist es nothwendig, das Substanzgemisch so weit zu erhitzen, dass der flüchtigste Antheil ins Sieden geräth und während der Dauer der Operation auch im Sieden erhalten wird; dann muss natürlich dafür gesorgt werden, dass die Dämpfe wieder condensirt werden und darauf in das Reactionsgefäss zurückfliessen. Dieses Erhitzen unter Rückfluss wird in dem in Fig. 26 abgebildeten Apparat ausgeführt; auf den Kolben ist in aufsteigender Richtung ein LIEBIG'scher Kühler aufgesetzt. Derselbe besteht aus einem inneren Glasrohr *a*, an welches mittelst zweier Kautschukschläuche *c* ein weiterer mit zwei Ansatzröhrchen versehener Glasmantel *b* befestigt ist; durch das untere Röhrchen wird nach Verbindung mit einem Hahn der Wasserleitung Kühlwasser eingeleitet, welches dann durch das obere Röhrchen wieder abgeleitet wird, nachdem es den Raum zwischen dem inneren Rohr *a* und dem Mantel *b* durchflossen hat; die aus dem Kolben sich entwickelnden Dämpfe werden in dem inneren Rohr *a* condensirt, und die condensirte Flüssigkeit tropft wieder in den Kolben zurück. Arbeitet man mit sehr flüchtigen Flüssigkeiten, z. B. mit Aether, so wendet man zweckmässig einen Kühler von der in Fig. 26a abgebildeten Form an, welcher eine grössere Kühlfläche bietet, da sein inneres Rohr mit einigen kugelförmigen Erweiterungen versehen ist. Bei nicht sehr niedrig siedenden Flüssigkeiten dagegen kann man den Wasserkühler zuweilen auch einfach durch ein langes Glasrohr ersetzen und die Condensation der Dämpfe lediglich durch Luftkühlung bewirken lassen. — Bei solchen Apparaten ist zur Verbindung des Kühlers mit dem Kolben ein Kork oder Gummistopfen nothwendig, welcher mit den sich entwickelnden Dämpfen in Berührung kommt. Hat man es mit stark corrodirenden Dämpfen — z. B. Salpetersäure, Brom — zu thun, welche die Anwendung von Kork- und Gummistopfen ausschliessen, so kann man mit Vortheil zum Ineinanderfügen der einzelnen Theile Asbestschnur benutzen. Auch der in Fig. 27 abgebildete Kühler leistet in solchen Fällen oft gute Dienste. Man führt die Reaction in einem Rundkolben mit recht langem Halse aus und lässt in diesen ein mässig weites Glas-

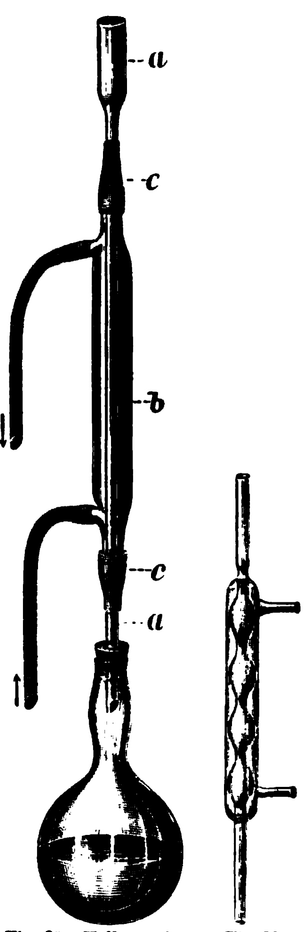


Fig. 26. Kolben mit Rückflusskühler.

Fig. 26a.

rohr *c* hineinhängen, das unten zugeschmolzen ist und oben einen doppelt durchbohrten Stopfen trägt, durch dessen Bohrungen ein engeres Glasrohr *a* bis zum unteren Ende geht, während das Röhrchen *b* unmittelbar unter dem Stopfen endigt. Das Glasrohr *c* wird nun von innen gekühlt, indem durch *a* Wasser zugeleitet und durch *b* abgeleitet wird; die im Kolben entwickelten Dämpfe condensiren sich an der kalten äusseren Wand von *c*, ohne mit Kork- oder Kautschukverbindungen in Berührung zu kommen.

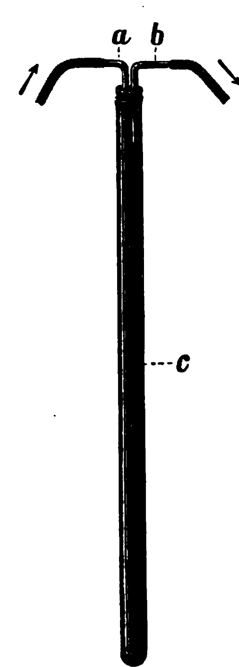


Fig. 27. Kühlvorrichtung für Arbeiten mit corrodirenden Dämpfen zur Vermeidung von Korkverbindungen.

Sehr häufig ist es nöthig, das Substanzgemisch noch über die Temperatur hinaus zu erhitzen, welche es beim Sieden in einem offenen Gefäss erreicht. Soll diese Temperatur nicht sehr beträchtlich überschritten werden, so kann man jenen Zweck erreichen, indem man das Sieden unter dem Druck einer Quecksilbersäule vor sich gehen lässt und dadurch die Siedetemperatur entsprechend erhöht. Man setzt dann auf das obere Ende des Kühlrohrs mittelst eines Korkes ein doppelt gebogenes Glasrohr und lässt dasselbe in ein etwas weiteres Glasrohr eintauchen, das mit einer Quecksilberschicht von geeigneter Höhe beschickt ist (s. Fig. 28). — Oder man digerirt in verschlossenen Druckflaschen, wie sie zum Aufbewahren von Sodawasser gebräuchlich sind (Fig. 29); dieselben werden in einem Bade langsam auf die gewünschte Temperatur erhitzt; sie müssen mit einem Handtuch fest umwickelt sein, damit bei etwaiger Explosion die Splitter nicht herumgeschleudert werden. Auch bei Beachtung dieser Vorsichtsmassregel muss man sich der grossen Gefahr bewusst bleiben, welche die Explosion einer solchen Druckflasche für in der Nähe befindliche Personen — schon durch das Umherspritzen der heissen Heizflüssigkeit — involvirt. Man führe daher solche Operationen nur in Räumen aus, die während der Erhitzungsdauer nicht betreten werden und mit Gasleitungen versehen sind, welche das Auslöschen der Heizflamme aus einiger Entfernung gestatten; man nähere sich dem Apparat erst wieder nach völligem Erkalten! — Will mån die Reactionstemperatur sehr weit über die Siedetemperatur des Gemenges steigen, so dass im Reactionsgefäss sehr erheblicher Druck entsteht, so operirt man mit zugeschmolzenen starkwandigen Glasröhren in derselben Weise, wie dies für die Carius'sche Schwefelbestimmung S. 23—25 beschrieben worden ist; die Röhren werden in dem daselbst abgebildeten Kanonenofen auf die erforderliche Temperatur erhitzt; beim Oeffnen derselben beachte

man stets die S. 25 angegebenen Vorsichtsmassregeln, da immer die Möglichkeit besteht, dass sich in der Reaction Gase gebildet haben, und die Röhren infolgedessen auch nach dem Erkalten noch starken Druck enthalten. — Bei Verarbeitung grösserer Mengen nach dieser Methode wäre man, da der Fassungsraum auch weiter Glasröhren doch immer noch ziemlich beschränkt ist, genöthigt, viele einzelne Röhren gleichzeitig oder nach einander einzulegen. Man bedient sich dann besser eiserner Druckgefässe (Autoklaven, Digestoren) von grösserer Capacität.

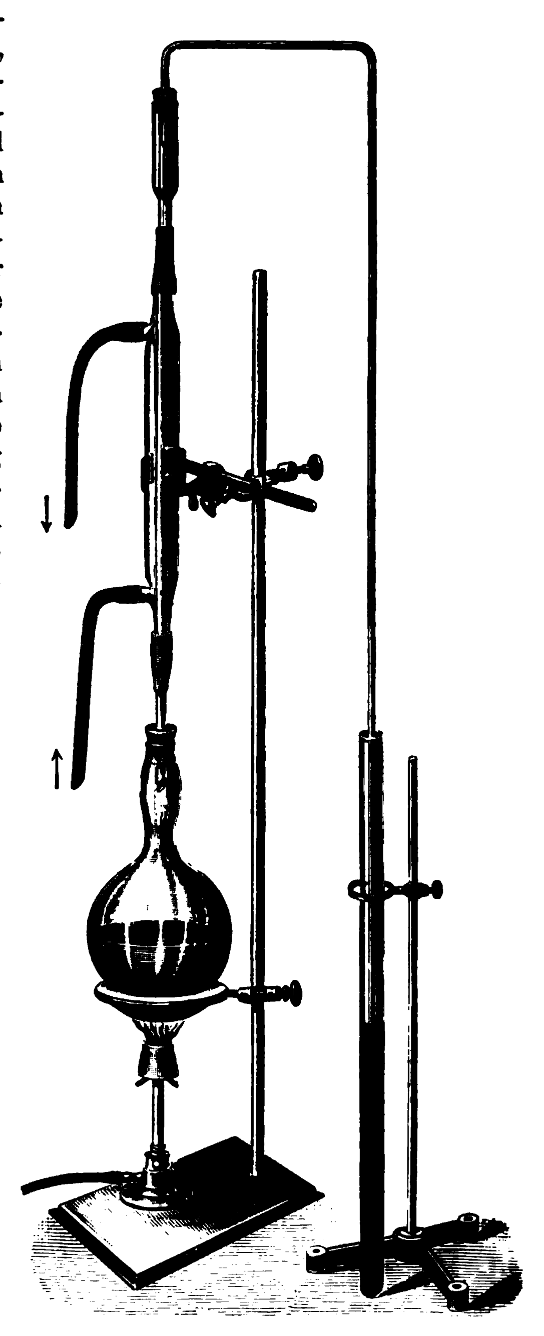


Fig. 28. Erhitzen unter Quecksilber-Druck.

Eine der am häufigsten auszuführenden Operationen ist die Destillation. Man kann mit derselben sehr verschiedenartige Zwecke im Auge haben. Es kann sich z. B. darum handeln, aus einer Lösung das Lösungsmittel vollständig oder zum grössten Theil zu verdampfen und durch Destillation wiederzugewinnen. Man destillirt dann aus einem Kolben, welcher in der aus Fig. 30 ersichtlichen Weise mit einem absteigenden Liebig'schen Kühler in Verbindung steht, und braucht in diesem Falle nicht die Temperatur der Dämpfe zu controlliren. Hierbei stellt sich oft das sehr lästige durch Siedeverzug bewirkte „Stossen“ der Flüssig-

keit ein; die Flüssigkeit hört zuweilen auf zu sieden, wird infolgedessen über ihren Siedepunkt „überhitzt“ und geräth dann nach einiger Zeit wieder unter so plötzlicher Dampfentwicklung ins Sieden, dass der Kolbeninhalt übersteigt, oder der Kolben selbst gar zertrümmert werden kann. Man kann dieses Stossen in der Regel vermeiden, indem man in die Flüssigkeit eine Spirale aus Platindraht oder einige Porzellanscherben hineinbringt; von diesen festen Körpern pflegt dann eine regelmässige Dampfblasenentwicklung auszugehen; sehr gut wirkt auch ein Faden, der am unteren Ende zu einer Schlinge geknüpft ist, und den man derart zwischen der Wandung des Kolbenhalses und dem Korken festklemmt, dass die Schlinge während der ganzen Dauer der Destillation in die Flüssigkeit eintaucht.



Fig. 29. Druckflasche.

In anderen Fällen will man durch die Destillation die Reinheit einer Substanz controlliren, indem man zusieht, ob sie bei constanter Temperatur siedet, und sie dabei zugleich eventuell von geringen Mengen nicht flüchtiger Verunreinigungen befreien. Man bedient sich dann der in Fig. 31 abgebildeten Siedekolben oder Fractionirkolben; das

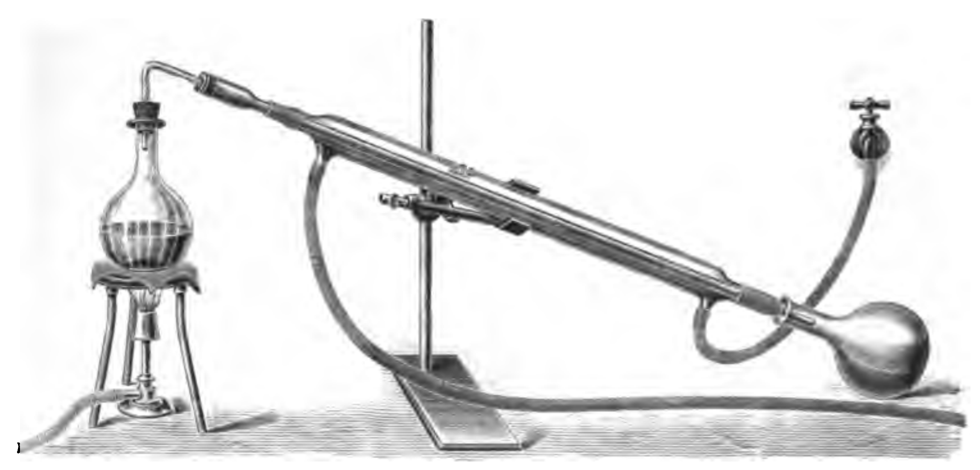


Fig. 30. Destillation.

Thermometer muss in der Weise eingesetzt werden, dass die Kugel nicht in die Flüssigkeit eintaucht, aber doch allseitig von den Dämpfen umspielt wird; sie muss sich daher etwas unterhalb des seitlichen Abflussrohres befinden. Bei höher siedenden Flüssigkeiten genügt die Luftkühlung zur Condensation des Dampfes; man wählt dann das Ablaufrohr je nach der grösseren oder geringeren Flüchtigkeit länger oder kürzer. Bei leicht flüchtigen Flüssigkeiten verbindet man das Ablaufrohr noch mit einem Wasserkühler. Hat man grössere Quantitäten zu verarbeiten, so benutzt

man einen gewöhnlichen Kolben, auf welchen vermittelst eines Korks ein T-Rohr aufgesetzt wird (Fig. 32).

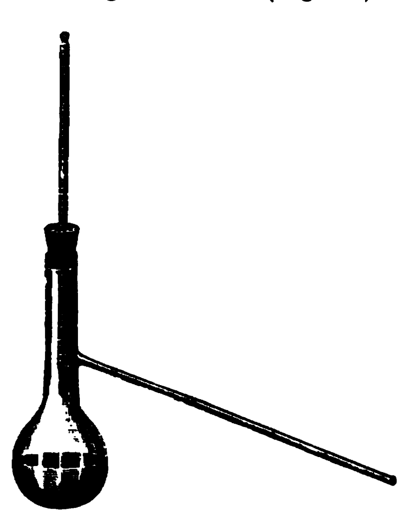


Fig. 31. Fraktionirkolben mit Thermometer.

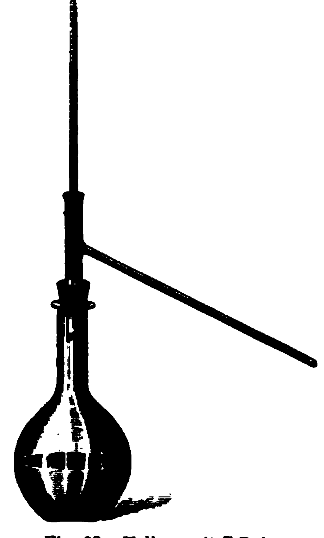


Fig. 32. Kolben mit T-Rohr und Thermometer.

Viele Substanzen, welche unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirt werden können, vertragen eine Destillation, wenn ihre Siedetemperatur durch Anwendung von vermindertem Druck herabgesetzt wird. Für diese Destillation im luftverdünnten Raume[1] ist der folgende Apparat (Fig. 33) sehr bequem: Der Siedekolben *a* ist das Destillationsgefäss und wird durch ein Paraffinbad oder für höhere Temperaturen durch ein Graphitbad geheizt, die Kugel des Siedekolbens *b* dient

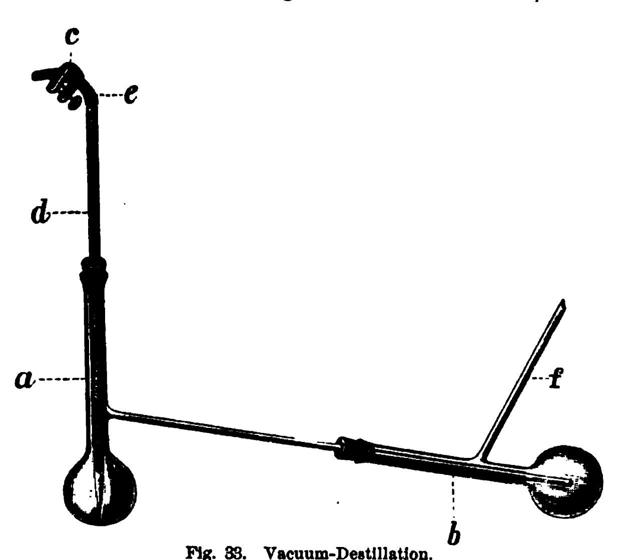


Fig. 33. Vacuum-Destillation.

[1] Eine Zusammenstellung von hierfür zweckmässigen Apparaten findet sich in der Broschüre von R. Anschütz: Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium. (Bonn 1887.)

zur Aufnahme des Destillats, seine Ableitungsröhre *f* zur Verbindung mit einem die Druckverringerung anzeigenden Quecksilbermanometer und der Wasserstrahlluftpumpe (vgl. S. 109). In den Kolben *a* ist ein Glasrohr *d* eingesetzt, welches unten zu einer capillaren Spitze ausgezogen ist und oben einen mit einer Klemmschraube *c* versehenen Gummischlauch *e* trägt; innerhalb dieses Glasrohrs befindet sich ein Thermometer. Man evacuirt nun bei geschlossener Schraube *c* mit der Wasserstrahlpumpe, bis der Druck genügend herabgesetzt ist, öffnet dann die Schraube *c* ganz wenig, so dass durch die capillare Spitze des Glasrohrs *d* langsam Luftblasen eintreten, der Druck sich aber auf dem gewünschten Stande erhält. Dieses langsame Durchleiten von Luft durch die zu destillirende Flüssigkeit hat den Zweck, die Destillation in regelmässigem Gange zu erhalten und ein Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden. An dem im Glasrohr *d* befindlichen Thermometer liest man die Siedetemperatur ab und notirt gleichzeitig die Temperatur des Heizbades, welche die Siedetemperatur nicht mehr als um etwa 20—30° übersteigen soll. — Das regelmässige Sieden der Flüssigkeit kann oft auch einfacher als durch das Durchleiten von Luftblasen erreicht werden; sehr wirksam erweist sich das Einstellen einiger Holzstäbchen von Streichholzdicke; man kann dieselben für Substanzen anwenden, die unter 200° sieden und Holz nicht angreifen; für höher siedende oder Holz corrodirende Substanzen benutzt man linsengrosse Stückchen von Bimstein oder porösem Thon. Arbeitet man mit diesen Mitteln zur Erleichterung des Siedens, so wird das Thermometer natürlich, wie bei gewöhnlichen Destillationen, im Kork des Fractionirkolbens befestigt (s. Fig. 31). — Bei allen Vacuum-Destillationen ist anzurathen, das Destillirgefäss höchstens zu ein Drittel anzufüllen, da die sich entwickelnden Dampfblasen grösser sind als bei der Destillation unter Luftdruck, und demnach leichter ein Uebersteigen stattfinden kann. Schäumen die zu destillirenden Flüssigkeiten sehr stark, so wende man nicht ein zu hohes Vacuum (etwa ein solches von nur 60—100 mm) an.

Sehr wichtig ist die fractionirte Destillation, welche den Zweck hat, Gemenge, die Bestandtheile von verschiedenem Siedepunkte enthalten, in ihre einzelnen Bestandtheile zu zerlegen. Destillirt man z. B. ein Gemenge von zwei Flüssigkeiten, deren Siedepunkte bei 100° und 150° liegen, so geht nicht etwa bei 100° allein die niedriger siedende, bei 150° allein die höher siedende Flüssigkeit über, sondern das Thermometer steigt allmählich von 100° bis 150°, und bei jeder Temperatur destillirt ein Gemisch der beiden Flüssigkeiten[1]. Im vorliegenden Falle z. B. wird man von 100—110° ein Destillat auffangen können, welches die

[1] Näheres über das Verhältniss der Gemengtheile in den Destillaten siehe in den Arbeiten von Wanklyn, Ann. **128**, 328; Berthelot, Ann. **128**, 321; Brown, Journ. Soc. **39**, 304; Konowalow, Pogg. (N. F.) **14**, 34.

niedriger siedende Flüssigkeit zwar in vorwiegender Menge, aber keineswegs rein enthält; von 110—140° ein Gemisch, welches von beiden Bestandtheilen beträchtliche Procentgehalte aufweist; endlich von 140° ab ein Destillat, in welchem die hoch siedende Flüssigkeit vorwiegt. Man unterwirft nun zunächst die „Mittelfraction" (110—140°) einer erneuten Destillation, bei welcher wiederum eine gewisse Menge zu der niedrigen Fraction und eine gewisse Menge zu der hohen Fraction gewonnen wird, und wiederholt dies so oft, bis die Mittelfraction fast ganz in die bei 100—110° und bei 140—150° siedenden Destillate gespalten ist. Dann müssen die hoch siedende und die niedrig siedende Fraction für sich einer Fractionirung innerhalb engerer Grenzen unterworfen werden (etwa von 5 zu 5°, dann von 2 zu 2°); durch sehr oft wiederholte Destillation gelingt es schliesslich, von jeder Flüssigkeit einen Theil rein und constant siedend abzuscheiden.

Damit man bei dieser fractionirten Destillation einigermassen rasch zum Ziele kommt, ist es nothwendig, dass die aus der Flüssigkeit sich entwickelnden Dämpfe nicht sogleich in das Abfluss- und Kühlrohr gelangen, sondern erst Zeit finden, den Antheil an schwerer flüchtigen Bestandtheilen, welchen sie mit sich führen, grösstentheils durch theilweise Condensation wieder abzugeben. Diesen Zweck kann man bei Anwendung gewöhnlicher Siedekolben dadurch erreichen, dass man das Abflussrohr möglichst hoch anbringt; besser bedient man sich eines besonderen Fractionir-Aufsatzes. Es sind verschiedene Formen solcher Aufsätze angegeben; die gebräuchlichsten sind in Fig. 34 abgebildet. Fig. 34*a* stellt ein T-Rohr mit einigen kugelförmigen Erweiterungen (von WURTZ angegeben) dar. Fig. 34*b* ist die LINNEMANN'sche Fractionir-Vorrichtung, bei welcher in dem T-Rohr eine Reihe von Näpfchen aus Platindrathnetz befestigt sind; in diesen Näpfchen condensirt sich der schwerer flüchtige Antheil, und die nachfolgenden Dämpfe werden nun, indem sie die condensirte Flüssigkeit durchstreichen müssen, gewissermassen gewaschen. Fig. 34*c* giebt eine sehr einfache von HEMPEL angegebene Vorrichtung wieder, welche sich namentlich für niedrig siedende Flüssigkeiten vortrefflich eignet; sie besteht aus einem gewöhnlichen Glasrohr, welches unten etwas ver-

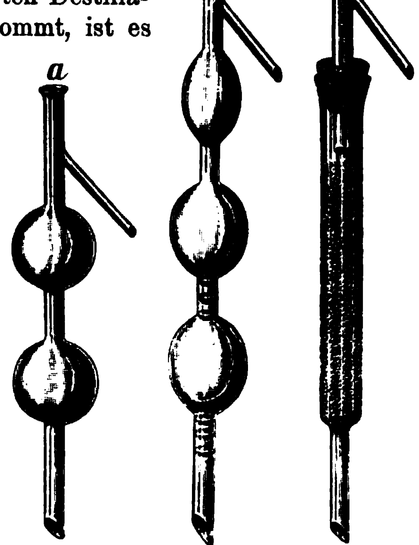


Fig. 34. Fractionir-Aufsätze nach WURTZ LINNEMANN HEMPEL.

engert ist, mit Glasscherben angefüllt wird und oben ein **T**-Rohr trägt [1].



Fig. 35. Brühl's Apparat zur fraktionirten Destillation im Vacuum.

Um im luftverdünnten Raum fractionirte Destillationen ausführen zu können, ohne genöthigt zu sein bei dem Wechsel der Vorlage jedesmal das Vacuum aufheben zu müssen, dient der Apparat Fig. 35 [2]. In einem starkwandigen Glasgefäss *A* befindet sich ein Halter mit mehreren Reagensgläsern, welcher an dem in dem Kautschukstopfen *a* drehbaren Glasstab *b* mittelst Bayonnettverschluss angehängt ist; durch Drehung des Glasstabs *b* kann eines der Reagensgläser nach dem anderen unter die Oeffnung des Abflussrohrs *c* geschoben werden, aus welchem das Destillat heruntertropft.

Sehr viele mit Wasser nicht mischbare Substanzen, welche für sich gar nicht unzersetzt flüchtig sind oder erst bei hohen Temperaturen destilliren, verflüchtigen sich, wenn man ihre Mischung mit Wasser erhitzt, mit Leichtigkeit zugleich mit den sich entbindenden Wasserdämpfen. Auf dieser Erscheinung beruht die Destillation im Wasserdampfstrom (Fig. 36), eine Operation, welche besonders häufig in der organischen Chemie zur Reinigung von Substanzen und zur Trennung von Substanzgemischen angewendet wird. In einem Blechkessel *a* bringt man Wasser zum Sieden; der Kessel trägt einen doppelt durchbohrten Stopfen, durch dessen Bohrungen ein längeres bis zum Boden reichendes Steigrohr *b* und ein dicht unter dem Korken endigendes Knierohr *c* zur Ableitung der Wasserdämpfe geht. Durch letzteres leitet man nun einen lebhaften Dampfstrom auf den Boden des gleichfalls mit doppelt durchbohrtem Kork versehenen Rundkolbens *d*, in welchem sich die zu destillirende Substanz befindet. Der Dampfstrom durchstreicht das Gemisch und führt den flüchtigen Antheil in das innere Rohr des Kühlers *e*. Je nach Bedarf kann man auch den Inhalt des Kolbens *d*, wenn sich zu viel Wasser darin ansammelt, noch direct erwärmen. — Zuweilen — bei schwerer flüchtigen Substanzen — ist es nothwendig, die Destillation im überhitzten Dampfstrom auszuführen. Dann schaltet man zwischen den Wasserkessel und den Destillationskolben ein spiralförmiges Kupferrohr (Fig. 37, nach Zincke) ein, in welchem der Dampf durch eine innerhalb der Windungen brennende Flamme über 100° erhitzt werden

[1] Ueber die Wirksamkeit der verschiedenen Aufsätze vgl. Kreis, Ann. **224**, 259.
[2] Konowalow, Ber. **17**, 1535. — Brühl, Ber. **21**, 3339.

kann. In diesem Falle darf sich natürlich im Destillationskolben kein Wasser befinden. Auch erhitzt man denselben zuweilen noch im Oelbad, wenn man es mit Substanzen zu thun hat, die sehr schwer übergehen.

Bei dieser Operation erhält man in der Regel ein Destillat, welches aus Wasser und einem Oel besteht; es handelt sich nun um die Trennung der beiden mit einander nicht mischbaren Flüssigkeiten. Diese Aufgabe ist auch in vielen anderen Fällen zu lösen, z. B. wenn man einer wässrigen Lösung (bezw. Emulsion) durch Ausschütteln mit Aether oder einem anderen mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel einen Bestandtheil entzogen hat. Man bedient sich in solchen Fällen eines Scheidetrichters (Fig. 38), dessen Ablaufrohr mit einem Hahn versehen ist; nachdem sich in der Kugel desselben die beiden Flüssigkeiten in zwei scharf von einander geschiedene Schichten gelagert haben, öffnet man den Hahn und lässt die untere Schicht ablaufen, schliesst darauf den Hahn wieder und giesst nun die obere Schicht durch den Hals des Trichters in ein anderes Gefäss ab. — Hat man es mit kleinen Quantitäten — wie z. B. bei Reagensglasversuchen — zu thun, so ist die Anwendung von Capillarpipetten sehr zu empfehlen (Fig. 39); über dieselben wird das eine Ende eines engen Gummischlauchs gezogen, dessen anderes Ende der Experimentator im Munde hält. Man bringt nun die capillar ausgezogene

Fig. 36. Destillation mit Wasserdampf.

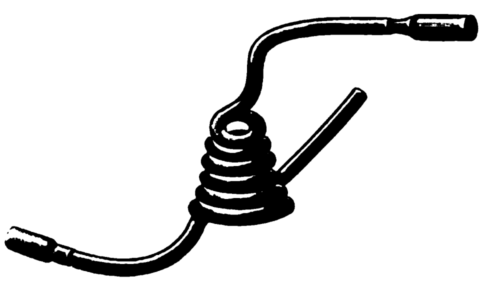


Fig. 37. Kupferschlange zum Ueberhitzen von Wasserdampf.

Spitze unmittelbar über die Trennungsfläche der beiden Schichten, saugt die obere Schicht in der Pipette auf, kneift dann den Gummischlauch fest zu, zieht die gefüllte Pipette heraus und lässt ihren Inhalt in ein anderes Glas auslaufen.

Fig. 38. Scheidetrichter.

Fig. 39. Trennung zweier Flüssigkeits-Schichten durch Capillarpipette.

Um feste Körper von Flüssigkeiten zu trennen, bedient man sich bekanntlich der Filtration. Ausser der gewöhnlichen Filtration durch glatte Filter oder durch Faltenfilter wendet man sehr häufig zur Beschleunigung der Operation die von Bunsen[1] eingeführte Filtration unter Druck an. In einer Saugflasche *a* (Fig. 40), welche durch das seitliche Rohr *b* und einen sehr starkwandigen Gummischlauch mit einer Wasserluftpumpe (vgl. S. 109) in Verbindung gesetzt wird, erzeugt man einen luftverdünnten Raum und bewirkt dadurch ein rascheres Durchlaufen der auf den Trichter aufgegossenen Flüssigkeit. In diesen Trichter kann man ein gewöhnliches glattes Filter einsetzen, muss dann aber die in das Ablaufrohr hineinragende Spitze desselben, welche leicht durch den Druck zerrissen werden könnte, schützen, indem man das Filter in einen kleinen mit einigen feinen Löchern versehenen „Conus" *c* aus Platinblech oder aus Pergamentpapier einsetzt. Für präparative Arbeiten aber ist die Anwendung von Siebplatten[2] mit abgeschrägten Rändern aus Porzellan (Fig. 41) zweckmässiger, weil sie eine grössere Filtrationsfläche bieten und daher noch schnellere Filtration gestatten; diese Siebplatten, welche man in den verschiedensten Grössen anwenden kann, werden horizontal in den Trichter gelegt und dann mit zwei kreisrunden Scheiben Filtrirpapier belegt, von denen die untere ebenso gross wie die Platte ist, die obere einen etwa 4 mm grösseren Durchmesser besitzt. Man befeuchtet nun die Filterscheiben mit einigen Tropfen Wasser und lässt die Pumpe wirken; die Scheiben werden fest an die Siebplatte

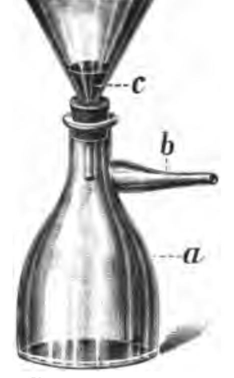
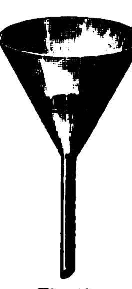


Fig. 40. Saugflasche.


Fig. 41. Glastrichter mit eingelegter Siebplatte.

[1] Ann. **148**, 276. [2] O. N. Witt, Ber. **19**, 918.

angezogen, und die Filtration kann beginnen. Auch die Anwendung der von R. Hirsch[1] und Büchner[2] angegebenen Porzellantrichter, welche eine solche Siebplatte in fester Verbindung mit dem Trichter enthalten, ist empfehlenswerth; Fig. 42 giebt eine sehr zweckmässige Form derselben wieder. — Hat man kleine Quantitäten in dieser Weise zu filtriren, so ist es oft zur Vermeidung von Verlusten wünschenswerth, das Filtrat nicht in die verhältnissmässig zu geräumige Saugflasche fliessen zu lassen; man setzt dann in der durch Fig. 43 erläuterten Weise ein Reagensglas ein, in welchem sich das Filtrat ansammelt. — Zur Erzeugung der für diese Filtrationen erforderlichen Druckverringerung bedient man sich meist der in Fig. 44 abgebildeten gläsernen Wasserstrahlluftpumpen, welche mittelst eines mit zwei Drahtligaturen versehenen Kautschukschlauches *b* an jeden beliebigen Hahn *a* der Wasserleitung angebracht werden können. Der unter Druck in das Rohr *c* einströmende und durch das Rohr *d* wieder abfliessende Wasserstrahl reisst durch das sich unten zu einer feinen Spitze verengende Rohr *e* Luft mit sich, welche er dem Apparate entnimmt, der mit dem Röhrchen *f* durch einen starkwandigen Schlauch in Verbindung gesetzt wird. Innerhalb sehr kurzer Zeit kann dadurch in dem mit der Pumpe verbundenen Apparat eine beträchtliche Druckverminderung [bis ca. 15 mm Quecksilberdruck] erreicht werden. Damit bei etwaigen Druckschwankungen in der Leitung oder bei Verringerung des Wasserzuflusses nicht ein Zurücksaugen des Wassers in den evacuirten Apparat eintreten kann, ist an das Röhrchen *f* ein Krönig'sches Sicherheitsventil *g* angebracht. Letzteres besteht aus einem unten durch ein Glasstäbchen verschlossenen Stückchen Kautschukschlauch, in welchen mit einem scharfen Messer ein Schlitz eingeschnitten ist. Dieser Schlitz kann sich nach aussen öffnen und gestattet daher das



Fig. 42. Porzellantrichter mit Siebplatte. Fig. 43. Filtration von kleinen Quantitäten unter Druck.

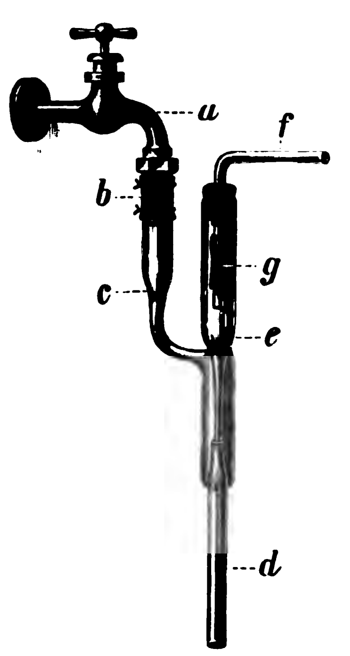


Fig. 44. Wasserstrahl-Luftpumpe.

[1] Chem.-Ztg. **1888**, 340. [2] ebenda, 1277.

Herausaugen von Luft durch den Wasserstrahl; bei jedem nach innen wirkenden Druck aber schliesst er sich fest, und das etwa zurücksteigende Wasser findet demnach durch ihn keinen Durchtritt.

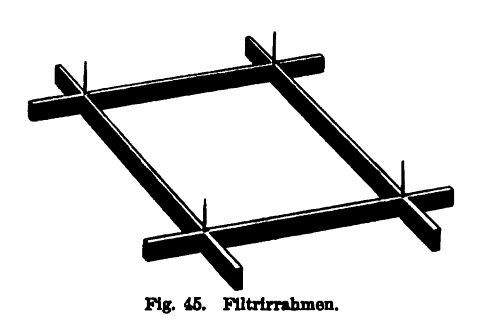
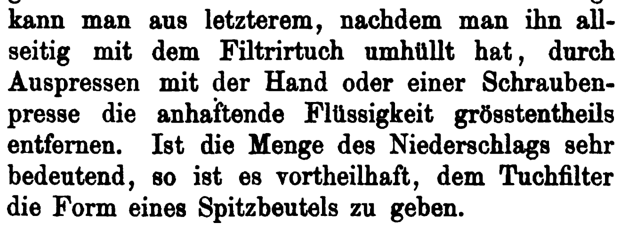


Fig. 45. Filtrirrahmen.

Hat man grössere Quantitäten zu filtriren, so wendet man zweckmässig, wenn der Niederschlag nicht zu fein ist, Tuchfilter an. Man spannt ein vorher benetztes viereckiges Stück unappretirten Baumwollenzeugs auf einen aus vier Leisten bestehenden Filtrirrahmen (Fig. 45) nicht zu straff aus, legt den Rahmen auf eine tiefe Schale und giesst nun die zu filtrirende Flüssigkeit auf das Tuch; die Filtration verläuft in der Regel sehr rasch. Nach ihrer Beendigung und nach dem Auswaschen des Niederschlags kann man aus letzterem, nachdem man ihn allseitig mit dem Filtrirtuch umhüllt hat, durch Auspressen mit der Hand oder einer Schraubenpresse die anhaftende Flüssigkeit grösstentheils entfernen. Ist die Menge des Niederschlags sehr bedeutend, so ist es vortheilhaft, dem Tuchfilter die Form eines Spitzbeutels zu geben.



Die Trennung fester Körper von einander gründet sich meistens auf ihre verschiedene Löslichkeit. Man behandelt das Gemisch mit einem Lösungsmittel, welches einen Bestandtheil reichlich auflöst, während es die anderen gar nicht oder nur in geringer Menge aufnimmt. Für diesen Zweck ist eine grosse Zahl von Extractionsapparaten angegeben worden; sehr gute Dienste leistet der in Fig. 46 abgebildete Apparat. Das Kölbchen *a* enthält das Lösungsmittel; auf dasselbe ist der weite Glasmantel *b* aufgesetzt, welcher den Kühler *c* trägt und den Glaseinsatz *d* enthält; letzterer ist in Fig. 46 *b* noch besonders gezeichnet. Er besteht aus einem weiteren Glasrohr, in welches man die zu extrahirende Substanz, von einer mit einigen Fäden zusammengehaltenen

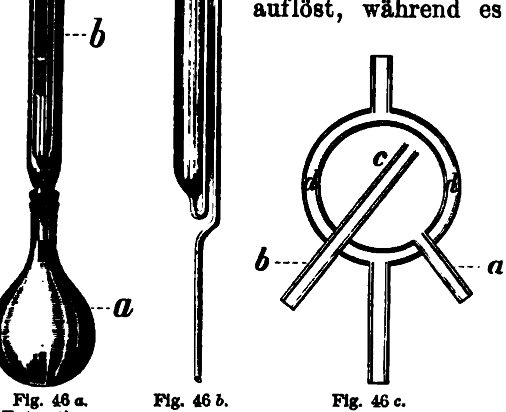


Fig. 46 *a*. Extractions-Apparat.

Fig. 46 *b*.

Fig. 46 *c*.

und unten zugekniffenen Rolle Filtrirpapier umhüllt, hineinbringt; an dieses weitere Glasrohr schliesst sich ein in der aus der Figur ersichtlichen Weise gebogenes Capillarrohr. Der Apparat functionirt nun in folgender Weise: Bringt man die im Kölbchen *a* befindliche Flüssigkeit zum Sieden, so steigen die Dämpfe durch den Glasmantel *b* in den Kühler und condensiren sich dort; die condensirte Flüssigkeit tropft in den Glaseinsatz *d*, wird durch die umgebenden Dämpfe nahezu auf der Siedetemperatur erhalten und bewirkt den Lösungsprocess; hat sich soviel Lösung angesammelt, dass ihr Niveau den obersten Punkt des Capillarrohrs von *d* zu übersteigen beginnt, so wirkt letzteres als Heber, und die Lösung fliesst durch dasselbe aus dem Glaseinsatz in das Kölbchen ab. Der nunmehr entleerte Glaseinsatz *d* beginnt sich sofort wieder zu füllen, es beginnt ein neuer Lösungsprocess und dauert an, bis die Lösung wieder das Niveau erreicht hat, bei welchem sie abgehebert wird; dann folgt ein dritter Lösungsprocess u. s. w. — Als Kühler könnte man ein LIEBIG'sches Kühlrohr anwenden; da der Apparat aber dann durch seine Höhe unhandlich würde, benutzt man besser einen SOXHLET'schen Kugelkühler aus Metall, dessen Construction aus dem durch Fig. 46*c* dargestellten Durchschnitt ersichtlich ist; durch das Röhrchen *a* wird Kühlwasser in den inneren Raum *c* geleitet, durch *b* fliesst es ab; die Dämpfe gelangen in den Hohlraum *d* und condensiren sich dort, indem sie von innen durch das Wasser, von aussen durch die Luft gekühlt werden.

Die Reinigung fester Substanzen geschieht, wenn es angeht, durch Krystallisation; man löst die zu reinigende Substanz in einem geeigneten Lösungsmittel auf, filtrirt von etwa ungelöst gebliebenen Antheilen und überlässt die Lösung der Krystallisation. Bei dieser Gelegenheit hat man oft heisse Lösungen zu filtriren, welche schon bei geringer Abkühlung Krystalle absetzen und daher während der Filtration heiss erhalten werden müssen, damit nicht das Filter und das Ablaufrohr des Trichters sich verstopfen, und die weitere Filtration dadurch gehindert wird. Bei kleineren Mengen kann man dies meist verhüten, wenn man Trichter anwendet, deren Ablaufrohr abgeschnitten (Fig. 47) ist, diese Trichter vor dem Aufgiessen der Flüssigkeit über einer Flamme etwas anwärmt und durch Benutzung eines Faltenfilters aus sehr durchlässigem Papier für möglichst rasche Filtration sorgt. Für grössere Mengen bedient man sich der Heissluftrichter oder Heisswassertrichter, in welchen der Trichter dauernd während der Filtration warm erhalten wird.



Fig. 47. Abgeschnittener Trichter mit Faltenfilter.

Die Krystallisation aus der Lösung wird entweder durch Abkühlung oder durch Verdunstung hervorgerufen. Ersteres Verfahren — das bei weitem bequemere — kann angewendet werden, wenn die Löslichkeitsdifferenz im heissen und kalten Lösungsmittel beträchtlich ist; bei seiner Ausführung ist vor Allem zu

beachten, dass die erkaltende Lösung vor Erschütterungen geschützt wird, welche die Krystallisation stören und die Ausbildung guter Krystalle verhindern würden. Bedeckt man, wie es sehr häufig geschieht, eine in einem Becherglase erkaltende Lösung zur Verhütung des Hineinfallens von Staub derart mit einem Uhrglas, dass seine Wölbung nach unten kommt, so sind solche Störungen unvermeidlich; denn die aus der heissen Lösung aufsteigenden Dämpfe werden an dem kalten Uhrglase condensirt, es sammelt sich an seiner tiefsten Stelle ein Flüssigkeitstropfen an, und dieser fällt, wenn er eine gewisse Grösse erreicht hat, in die Lösung hinab und stört dadurch die Krystallisation. Um dies zu verhüten, legt man zweckmässig eine Scheibe Filtrirpapier unter das aufzudeckende Uhrglas, oder man legt letzteres in der Weise auf, dass seine hohle Seite nach unten kommt; dann fliesst die an ihm condensirte Flüssigkeit continuirlich an den Wandungen des Becherglases hinab, ohne Erschütterungen der Flüssigkeit zu verursachen.

Die Krystallisation durch Verdunstung wird entweder ausgeführt, indem man die Lösung in einem offen stehenden flachen, nur mit Fliesspapier bedeckten Gefässe der freiwilligen Verdunstung überlässt, oder indem man sie unter einer Glocke bei Gegenwart eines Mittels, welches das Lösungsmittel absorbirt, vor sich gehen lässt. Zu letzterem Zwecke dienen die Glocken-Exsiccatoren (Fig. 48), welche aus einer abgeschliffenen Glasplatte *a* und einer darauf passenden starkwandigen Glasglocke *b* mit abgeschliffenem Rande bestehen; beide Theile werden mit etwas Fett an einander gedichtet. Unter die Glocke setzt man eine Schale mit concentrirter Schwefelsäure, welche für die beiden gebräuchlichsten Lösungsmittel — Wasser und Alkohol — bekanntlich ein grosses Absorptionsvermögen besitzt, darüber auf geeigneter Unterlage das Gefäss, welches die zu verdunstende Lösung enthält. Um den Verdunstungsprocess beschleunigen zu können, hat man die Möglichkeit, vermittelst des Glashahns *c* die Glocke durch eine Wasserluftpumpe zu evacuiren und demnach die Verdunstung im luftverdünnten Raum vor sich gehen zu lassen.

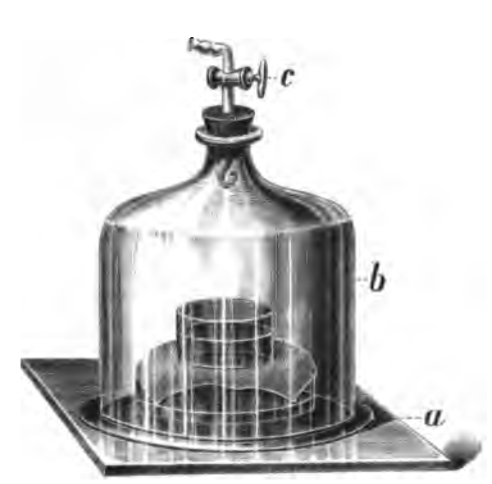


Fig. 48. Glocken-Exsicator.

Nachdem die Substanz sich krystallisirt aus der Lösung abgeschieden hat, wird sie durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, mit reinem Lösungsmittel nachgewaschen und muss nun getrocknet werden. Man

schafft zunächst die Hauptmenge der anhaftenden Feuchtigkeit durch Abpressen zwischen Fliesspapier oder durch Aufstreichen auf poröse Platten aus gebranntem Thon, welche ein grosses Aufsaugungsvermögen für Flüssigkeiten besitzen, fort. Den Rest beseitigt man am einfachsten durch Erwärmen auf eine Temperatur, welche den Siedepunkt des Lösungsmittels um 5—10° übersteigt. Man kann diese Trockenoperation in einem kupfernen Luftbade (Fig. 49) vornehmen, welches durch eine Gasflamme geheizt wird; an einem in das Innere des Kastens hineinragenden Thermometer liest man die Temperatur ab und regulirt die Heizflamme derart, dass sich die gewünschte Temperatur constant erhält. Ein solches Luftbad erfordert eine dauernde Beaufsichtigung, wenn man dasselbe nicht mit einer automatisch wirkenden Regulirvorrichtung (Thermoregulator)

Fig. 50 *b*.

Fig. 49. Trockenkasten.

Fig. 50 *a*. Doppelwandiger Trocken-Apparat.

Fig. 51. Vacuum-Exsiccator.

versieht. Dieser Controlle ist man überhoben bei Anwendung der in Fig. 50 abgebildeten doppelwandigen Trockenapparate[1] aus Kupfer; in den Zwischenraum zwischen den beiden Wandungen (vgl. den Durchschnitt in Fig. 50*b*) bringt man einige Cubiccentimeter einer constant siedenden Flüssigkeit, welche durch ein kleines Flämmchen in so starkem Sieden erhalten wird, dass sich die Dämpfe in einer Höhe von mehreren Centimetern im Glasrohr *a* condensiren. Durch das die Doppelwandung durchsetzende Röhrchen *b* und die durch einen Schieber verschliessbare Oeffnung *c* im Deckel wird ein aufsteigender Luftstrom unterhalten. Die Temperatur im Innenraum beträgt bei Anwendung von Wasser: 97°, Toluol: 107°, Xylol: 136°, Anisol: 150°, Theer-Cumol: 161—162°.

[1] V. Meyer, Ber. **18**, 2999; **19**, 419.

Substanzen, welche das Erhitzen auf höhere Temperatur nicht vertragen, trocknet man bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator über einem Trockenmittel, welches für das betreffende Lösungsmittel Absorptionsfähigkeit besitzt. Man kann die Wirkung des letzteren durch Evacuiren des Exsiccators beschleunigen; Fig. 51 giebt eine zweckmässige Form solcher Vacuum-Exsiccatoren wieder, welche stets sehr starke Glaswandungen besitzen müssen, damit sie nicht durch den äusseren Luftdruck zertrümmert werden. Vor dem Oeffnen dieser Exsiccatoren ist natürlich das Vacuum wieder aufzuheben, indem man durch das mit Glashahn versehene Rohr *a* allmählich Luft einströmen lässt. Verfährt man hierbei unvorsichtig, so könnte durch die mit Gewalt eintretende Luft die Substanz verstäubt werden. Um dies zu verhüten, ist auch das untere Ende des Rohres *a* in der aus Fig. 51 (vgl. auch Fig. 48) ersichtlichen Weise derart gebogen, dass der eintretende Luftstrahl nicht direct die im Exsiccator liegende Substanz treffen kann.

An die im Vorstehenden beschriebenen Operationen, welche besonders häufig bei präparativen Arbeiten auszuführen sind, sei die Besprechung von einigen einfachen physikalischen Untersuchungsmethoden angeschlossen, welche der Chemiker zur Charakterisirung von organischen Substanzen oft anzuwenden hat.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Bestimmung des Schmelzpunktes; dieselbe wird nicht nur angestellt, um neue Verbindungen durch eine physikalische Constante zu charakterisiren, sondern besonders häufig auch zur Controlle der Reinheit von Präparaten. Der Schmelzpunkt einer Substanz wird nämlich schon durch die Anwesenheit sehr geringer Mengen einer Verunreinigung meist erheblich herabgedrückt; Gemische von Substanzen geben sich ferner meist dadurch zu erkennen, dass sie „unscharf“ schmelzen, d. h. dass zwischen dem Punkt, bei dem sie zu erweichen beginnen, und dem Punkt, bei welchem sie vollkommen geschmolzen sind, ein Intervall von mehreren Graden liegt. Freilich giebt es viele Substanzen, welche auch in reinem Zustand keinen „scharfen“ Schmelzpunkt zeigen, weil sie sich vor oder bei dem Schmelzen zersetzen; aber die meisten organischen Verbindungen besitzen einen charakteristischen Schmelzpunkt und können daher durch Bestimmung desselben auf ihre Reinheit geprüft werden. Insbesondere ist es ein Erforderniss für die Reinheit eines Präparats, dass der Schmelzpunkt durch nochmalige Krystallisation nicht geändert wird. Die Schmelzpunkts-Bestimmung bietet ferner ein Mittel, um rasch zu erkennen, ob ein neues Reactionsprodukt etwa mit einer auf anderem Wege gewonnenen schon bekannten Substanz identisch sein kann.

Diese Bestimmung, welche bei organisch-chemischen Arbeiten sonach ein kaum entbehrliches Hülfsmittel ist, lässt sich mit ganz winzigen Substanzmengen ausführen. Man bringt die fein gepulverte Substanz in ein

dünnwandiges, an einem Ende zugeschmolzenes Capillarröhrchen und stopft sie darin fest, so dass sich am geschlossenen Ende eine 2—3 mm hohe Schicht des Pulvers findet; das Capillarröhrchen wird an einem Thermometer derart befestigt, dass sich die Substanz dicht an der Kugel des Thermometers befindet. Das Thermometer ist durch einen einfach durchbohrten Kork, der ausserdem noch mit einer Oeffnung zum Entweichen der Luft versehen ist, in den Hals des Glasgefässes *a* (Fig. 52) gesteckt, dessen Kugel mit concentrirter Schwefelsäure zu etwa zwei Drittel angefüllt ist. Man erhitzt nun die Schwefelsäure ganz allmählich und beobachtet zugleich den Stand des Thermometers und das Verhalten der Substanz im Capillarröhrchen. — Zur Befestigung des Röhrchens am Thermometer bedient man sich eines sehr feinen Platindrahtes; sind die Röhrchen dünnwandig genug, so haften sie auch ohne jede Ligatur nach Benetzung mit einem Tropfen Schwefelsäure fest genug am Thermometer. Die in der Kugel befindliche Schwefelsäure färbt sich durch das Hineinfallen von Staub nach einiger Zeit so dunkel, dass eine genaue Beobachtung nicht mehr möglich ist; um sie länger brauchbar zu erhalten, kann man ihr ein Körnchen Salpeter zusetzen. — Für Verbindungen, welche oberhalb 250° schmelzen, ersetzt man das Schwefelsäurebad durch ein Paraffinbad; man bedient sich dann statt des in Fig. 52 abgebildeten Schmelzpunktskolbens besser eines kleinen Becherglases in der durch Fig. 53 erläuterten Weise; in diesem Falle kann man durch Anwendung eines Rührers *a*, der aus einem Glasstab gefertigt wird, für gleichmässige Temperaturvertheilung des Bades sorgen, oder man hängt das Thermometer derart auf, dass man dieses selbst als Rührer benutzen kann.

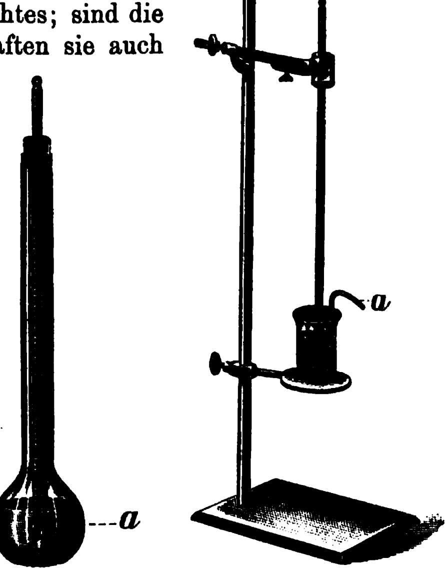


Fig. 52. Schmelzpunkts-Kolben.

Fig. 53. Schmelzpunkts-Bestimmung im Paraffinbade.

Diese äusserst bequeme und in wenigen Minuten ausführbare Methode ist keineswegs besonders exact[1], — schon deshalb nicht, weil die Correctur, welche wegen des aus dem Erhitzungsbade herausragenden und eine niedrigere Temperatur besitzenden Quecksilberfadens eigentlich nothwendig wäre, unberücksichtigt bleibt. Es wäre daher ganz zwecklos,

[1] Vgl. Landolt, Ztschr. f. physik. Chem. **4**, 349. — Reissert, Ber. **23**, 2239.

bei Anwendung dieses Verfahrens eine höhere Genauigkeit als etwa auf halbe Grade erzielen zu wollen. Bei gleichartiger Ausführung liefert dasselbe aber Resultate, welche für die Zwecke des Chemikers eine vollkommen ausreichende Uebereinstimmung zeigen. Fast alle Schmelzpunktsangaben der chemischen Literatur gründen sich auf Bestimmungen nach dem beschriebenen Verfahren.

Erwähnt sei ferner die Bestimmung des Schmelzpunkts im Quecksilberbade; man legt die Krystalle oder das Pulver des zu untersuchenden Körpers einfach auf das allmählich zu erwärmende Quecksilber, dessen Temperatur gleichzeitig an einem Thermometer abgelesen wird, und bedeckt sie mit einem aus dünnem Glas geblasenen Trichterchen, um den Luftwechsel und die Abkühlung von aussen zu verhüten. Für sehr hohe dem Siedepunkt des Quecksilbers nahe liegende oder denselben übersteigende Temperaturen ersetzt man das Quecksilber durch die Wood'sche Legirung; die Anwendung der letzteren leistet namentlich dann oft gute Dienste, wenn es sich darum handelt, die Identität oder Nichtidentität zweier auf verschiedenen Wegen gewonnenen Substanzen von sehr hohem Schmelzpunkt zu entscheiden. Man legt die beiden Proben auf das geschmolzene Metallbad, erhitzt langsam (ohne Thermometer) und beobachtet, ob sie zu gleicher Zeit schmelzen.

Die Bestimmung des Siedepunkts geschieht in Siedekölbchen (Fig. 54), bei denen das Ablaufrohr — für leicht erstarrende Substanzen möglichst weit, wie in Fig. 54*b*, zu wählen — so hoch angebracht ist, dass der Quecksilberfaden des Thermometers in seiner ganzen Länge sich im Damdfe befinden kann, ohne dass das Thermometer in die siedende Flüssigkeit eintaucht. Um dies auch bei hoch siedenden Flüssigkeiten zu ermöglichen, bedient man sich solcher Thermometer, deren Scala erst bei 100° bezw. 200° beginnt. Hat man solche Thermometer nicht zur Verfügung, so muss man dem beobachteten Siedepunkte eine der Ausdehnung des ausserhalb der Dämpfe befindlichen Quecksilberfadens entsprechende Correctur zufügen. Man berechnet die Grösse derselben gewöhnlich aus der Länge N des herausragenden Quecksilberfadens (in Graden gemessen) und seiner mit einem zweiten, in der Mitte des herausragenden Fadens angelegten Thermometer zu messenden mittleren Temperatur t. Ist T der beobachtete Siedepunkt, so ist der zu addirende Betrag:

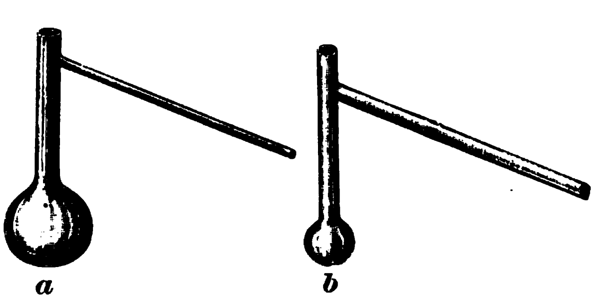


Fig. 54. Kölbchen zur Siedepunkts-Bestimmung.

$$N(T-t)0{\cdot}000\,154;$$

denn 0·000154 ist der scheinbare Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers im Glase[1].

Zweckmässiger ist es indessen, unmittelbar nach Beendigung des Versuchs aus demselben Kölbchen unter Benutzung desselben und ebenso tief hineingesteckten Thermometers eine Substanz zu destilliren, deren Siedepunkt genau bekannt ist und dem Siedepunkt der vorher untersuchten Substanz nahe liegt. Man beobachtet dadurch direct die Differenz, um welche unter den gewählten Versuchsbedingungen der abgelesene Siedepunkt hinter dem wirklichen Siedepunkt zurückbleibt, und eliminirt gleichzeitig die etwaigen Fehler des Thermometers.

Die käuflichen Thermometer sind fast niemals genau; man muss daher, bevor man sie zu Bestimmungen des Schmelzpunkts und Siedepunkts anwendet, ihre Fehler kennen lernen. Zu diesem Zwecke kann man sie mit einem Normalthermometer vergleichen, indem man letzteres mit dem zu prüfenden Thermometer zusammen in einem Bade von gleichmässiger Temperatur langsam erhitzt und eine Tabelle über die Abweichungen entwirft. Für die meisten Zwecke genügt es auch, wenn man die Abweichungen seines Thermometers nur an einigen Punkten constatirt; als solche kann man z. B. den Schmelzpunkt des Eises (0°), den Siedepunkt des Wassers (100° bei 760 mm), des Naphtalins (218·1°) und des Benzophenons (306·1°) benutzen. Die den Druckänderungen entsprechenden Siedepunktsänderungen dieser leicht rein zu beschaffenden Substanzen ergeben sich aus der folgenden Tabelle.

Tabelle Nr. 1.

	Wasser.	Naphtalin.	Benzophenon.
720 mm:	98·5	215·7	303·5
725 „	98·7	216·0	303·8
730 „	98·9	216·3	304·2
735 „	99·1	216·6	304·5
740 „	99·3	216·9	304·8
745 „	99·4	217·2	305·2
750 „	99·6	217·5	305·5
755 „	99·8	217·8	305·8
760 „	100·0	218·1	306·1
765 „	100·2	218·4	306·4
770 „	100·4	218·7	306·7

Da die Thermometer durch öfteren Gebrauch — namentlich in der ersten Zeit der Benutzung — ihre Angaben ändern, so ist die Prüfung von Zeit zu Zeit zu wiederholen[2].

---

[1] Vgl. hierzu: Rimbach, Ber. **22**, 3072.

[2] Vgl. über den Gebrauch des Quecksilberthermometers bei Schmelzpunkts- und Siedepunkts-Bestimmungen: Crafts, Americ. Chem. Journ. **5**, 307.

Unter den übrigen physikalischen Untersuchungsmethoden, welche auszuführen der Chemiker in die Lage kommt, sei noch die **Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten** hervorgehoben. Sie wird ausgeführt, indem man ein vorher gewogenes Fläschchen (Pyknometer) mit der zu untersuchenden Flüssigkeit füllt, durch nochmalige Wägung das Gewicht der eingefüllten Flüssigkeit erfährt und nun den Rauminhalt des Pyknometers dadurch ermittelt, dass man dasselbe jetzt bei derselben Temperatur ebenso weit mit Wasser gefüllt wägt. Ist das Gewicht des leeren Pyknometers A, des mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllten B, des mit Wasser gefüllten C, so ist das specifische Gewicht der Substanz — bezogen auf Wasser von der Versuchstemperatur[1] —:

$$s = \frac{B-A}{C-A}.$$

Fig. 55*a* zeigt eine gebräuchliche Form der Pyknometer; man füllt, während der eingeschliffene, von einer Capillarröhre durchsetzte Glasstopfen entfernt ist, das Fläschchen bis zum Rande und drückt nun wieder den Stopfen auf, wobei sich das Capillarröhrchen vollständig mit der Flüssigkeit füllt, und von letzterer noch ein Theil herausgetrieben wird. Fig. 55*b* zeigt eine andere Form der Pyknometer, welche man jederzeit selbst vor der Gebläselampe rasch in der für die gerade zur Verfügung stehende Menge des Untersuchungsobjectes passenden Grösse — bis zu $^1/_2$ ccm herab — herstellen kann; man versieht den Hals an der verengten Stelle durch einen Feilstrich mit einer Marke und füllt das Gefäss nun mit Hülfe einer Capillarpipette (s. Fig. 4*b* auf S. 12) bis zur Marke an.

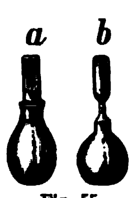


Fig. 55. Pyknometer.

Zur Charakterisirung der einzelnen organischen Verbindungen können nun natürlich auch alle anderen physikalischen Constanten dienen; doch wird ihre Bestimmung seltener im chemischen Laboratorium ausgeführt und bleibt gewöhnlich dem Physiker überlassen. Bezüglich der Beschreibung der zu ihrer Bestimmung anwendbaren Methoden muss daher auf die physikalischen Lehrbücher verwiesen werden.

Erwähnt sei indess noch, dass die Bestimmung des **Lichtbrechungsvermögens** in neuerer Zeit oft unternommen wird; ein besonders für chemische Zwecke geeignetes und nur eine geringe Menge des Untersuchungsobjects erforderndes **Refractometer** ist von PULFRICH[2] construirt worden. — Ferner kommt der Chemiker häufiger in die Lage, das optische Drehungsvermögen bei Substanzen, welche die Erscheinung der Circularpolarisation zeigen, zu bestimmen; die hierzu dienenden Methoden sind von LANDOLT[3] eingehend beschrieben.

---

[1] Ueber die Correction der Beobachtungen wegen der Temperatur und die Reduction der Wägungen auf den leeren Raum vgl. KOHLRAUSCH's Leitfaden der praktischen Physik (6. Aufl., Leipzig 1887), p. 38—43. — Ueber ein Pyknometer für genauere Untersuchungen vgl. BRÜHL, Ann. **203**, 4.

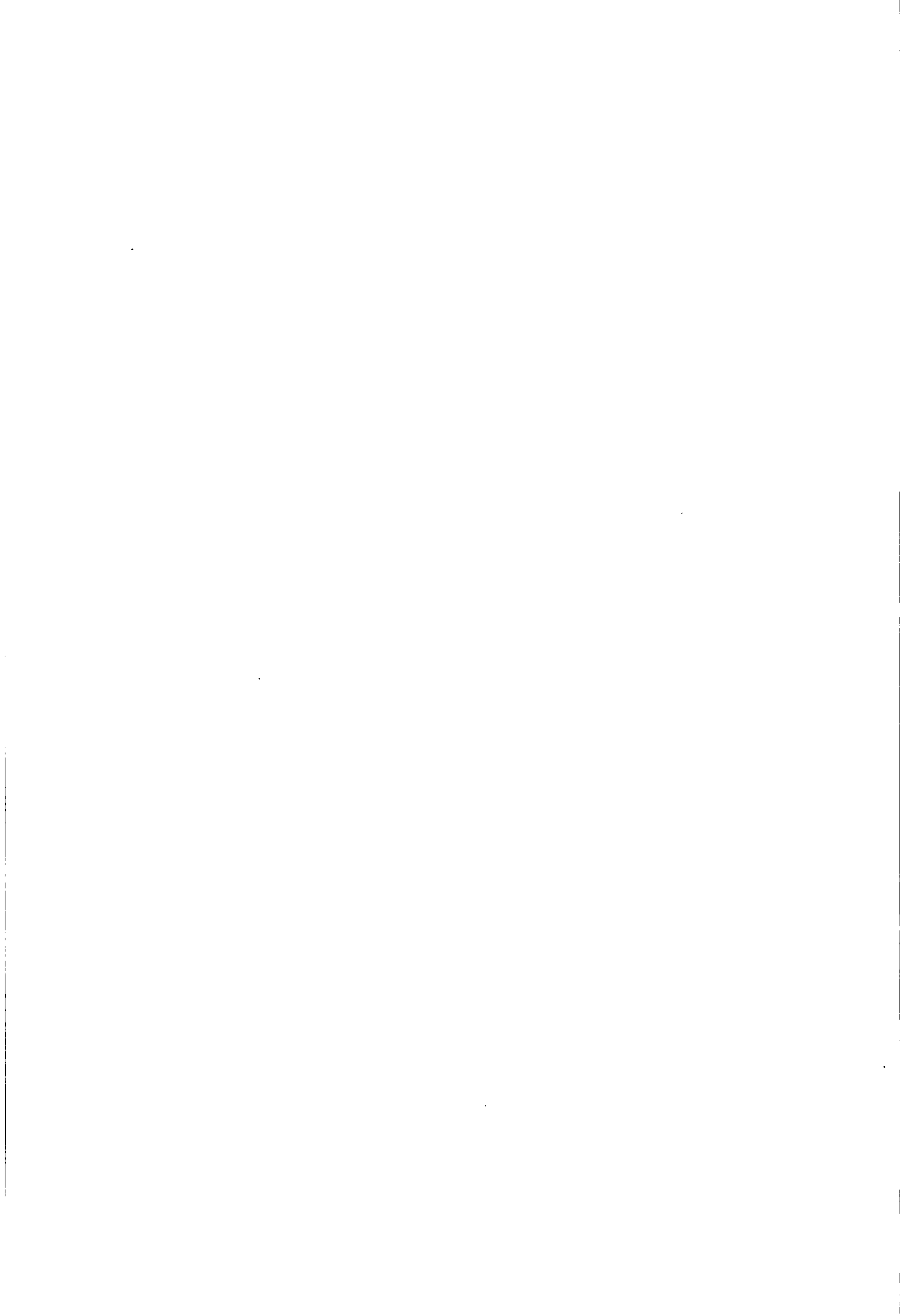
[2] Chem. Centralblatt 1888, 315.

[3] Das optische Drehungsvermögen organ. Substanzen (Braunschweig 1879), p. 90ff.

SPECIELLER THEIL.

ERSTES BUCH.

DIE VERBINDUNGEN DER FETTREIHE.



A. Die Grenzkohlenwasserstoffe und ihre einwerthigen Abkömmlinge.

Erstes Kapitel.

Die Grenzkohlenwasserstoffe oder Paraffine.

(Methanreihe oder Sumpfgasreihe.)
Allgemeine Zusammensetzung: C_nH_{2n+2}.

Zusammensetzung, Nomenclatur, Constitution.

Es ist bereits gezeigt worden (S. 95—96), dass die Zusammensetzung der denkbar wasserstoffreichsten Kohlenwasserstoffe in der allgemeinen Formel

$$C_nH_{2n+2}$$

ihren Ausdruck finden muss. Man bezeichnet die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe im Hinblick auf den Umstand, dass in ihnen die Aufnahmefähigkeit des Kohlenstoffskeletts für Wasserstoff ihre Grenze erreicht hat, als Grenzkohlenwasserstoffe, oder im Hinblick auf die Trägheit im chemischen Verhalten, welche ihnen eigen ist, als Paraffine (von parum affinis). Auch nennt man wohl die ganze Reihe nach ihrem ersten Gliede — dem Sumpfgas CH_4 — die Sumpfgasreihe. Für die vier ersten Glieder dieser Reihe braucht man die Namen: Methan (CH_4), Aethan (C_2H_6), Propan (C_3H_8) und Butan (C_4H_{10}); die Namen der höheren Glieder drücken die Anzahl der in einem Molecül enthaltenen Kohlenstoffatome aus, indem sie aus einem griechischen Zahlwort und der Endung „an" (s. S. 97 Anm.) gebildet werden. Der Kohlenwasserstoff C_5H_{12} erhält also die Bezeichnung „Pentan", C_6H_{14} „Hexan" u. s. w.

Die einwerthigen Reste (Radicale), welche man sich aus den Grenzkohlenwasserstoffen durch Fortnahme eines Wasserstoffatoms entstehend denken kann, werden durch die Endung „yl" charakterisirt. Das Radical CH_3 heisst also Methyl, C_2H_5 Aethyl, C_3H_7 Propyl u. s. w.; als allgemeine Bezeichnung für die einwerthigen Reste der Grenzkohlenwasserstoffe benutzt man den Ausdruck „Alkyl", um ihre Beziehungen zu der Reihe der Alkohole hervortreten zu lassen (vgl. Kap. 2). Man kann demnach die Kohlenwasserstoffe selbst auch als Methylwasserstoff, Aethylwasserstoff u. s. w. und insgesammt als Alkylwasserstoffe bezeichnen.

Für die drei ersten Glieder dieser Reihe giebt es nur je eine Structurmöglichkeit:

$$\underbrace{\begin{matrix} & H & \\ & | & \\ H- & C & -H \\ & | & \\ & H & \end{matrix}}_{CH_4} \qquad \underbrace{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\!>\!C - C\!<\!\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}}_{CH_3 - CH_3}; \qquad \underbrace{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\!>\!C - \begin{matrix} H \\ | \\ C \\ | \\ H \end{matrix} - C\!<\!\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}}_{CH_3 - CH_2 - CH_3};$$

für den Kohlenwasserstoff mit 4 C-Atomen giebt es die beiden Möglichkeiten:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \quad \text{und} \quad CH_3 - CH\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

(vgl. S. 61), für C_5H_{12} drei, für C_6H_{14} fünf Möglichkeiten; mit weiter steigender Kohlenstoffzahl erhöht sich nun die Anzahl der möglichen Isomeriefälle sehr rasch. Es ergeben sich für C_7H_{16} 9, für C_8H_{18} 18, für C_9H_{20} 35, für $C_{10}H_{22}$ 75, für $C_{11}H_{24}$ 159, für $C_{12}H_{26}$ 355 und für $C_{13}H_{28}$ 802 Möglichkeiten[1]. Bei der Berechnung dieser Zahlen sind nur die auf verschiedener Structur beruhenden Isomeriefälle berücksichtigt. Sie würden sich noch erhöhen, wenn man auch die durch Asymmetrie der Kohlenstoffatome bei gleicher Structur ermöglichten Isomerien heranziehen würde.

Zur Unterscheidung der einander isomeren Kohlenwasserstoffe bildet man Bezeichnungen, aus welchen sich die Structur des zu benennenden Kohlenwasserstoffs ergiebt. Diejenigen Kohlenwasserstoffe, deren Kohlenstoffskelett aus einer unverzweigten Kette von Kohlenstoffatomen besteht, werden „normale" genannt. Die Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten belegt man am zweckmässigsten mit Namen, welche ihre Beziehung zum ersten Gliede der Reihe ausdrücken; so kann man z. B. die beiden nicht normalen Kohlenwasserstoffe C_5H_{12}:

$$CH_3 - CH_2 - CH\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

als Dimethyläthylmethan und als Tetramethylmethan von einander unterscheiden; denn der erste lässt sich als ein Methan betrachten, in dessen Molecül zwei Methylgruppen und eine Aethylgruppe an Stelle von Wasserstoffatomen eingetreten sind:

$$CH\!\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ -CH_3 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix};$$

der zweite erscheint als ein Methan, dessen sämmtliche Wasserstoffatome durch Methylgruppen vertreten sind: $C(CH_3)_4$.

[1] Cayley, Ber. 8, 1056; F. Hermann, Ber. 13, 792.

Vorkommen und Entstehungsweisen.

Die Kohlenwasserstoffe der Grenzreihe finden sich in ausserordentlich grossen Quantitäten fertig gebildet in der Natur vor. Die niederen gasförmigen Glieder treten an einigen Orten als Exhalationen auf, die mittleren flüssigen Glieder bilden den Hauptbestandtheil des amerikanischen Erdöls (Petroleum) und finden sich auch in anderen Erdölsorten, die höchsten festen Glieder endlich kommen im Ozokerit (Erdwachs) vor. Sie entstehen ferner bei der trockenen Destillation vieler natürlicher Stoffe, so in besonders grosser Menge bei der aus diesem Grunde industriell ausgeführten Destillation der Braunkohle, ferner aus Holz, aus bituminösen Schiefern, aus Fischthran, wenn die Destillation unter starkem Druck ausgeführt wird, in geringerer Menge auch aus Steinkohlen. Allein sowohl jene directen natürlichen Quellen wie auch diese Destillationsprodukte von Naturstoffen stellen stets ein Gemisch von sehr vielen einander im Siedepunkte bezw. Schmelzpunkte sehr nahe stehenden Gliedern der homologen Reihe dar; die einzelnen Kohlenwasserstoffe von einander durch fractionirte Destillation bezw. Krystallisation zu trennen und sie aus dem Gemisch rein abzuscheiden, ist eine äusserst mühevolle Aufgabe, und daher bedient man sich zur Gewinnung einzelner Repräsentanten von bestimmter Zusammensetzung besser solcher Reactionen, welche von einheitlichen Produkten ausgehend auch nur ein bestimmtes Glied der Reihe entstehen lassen. Diese Reactionen können in drei Gruppen eingetheilt werden, je nachdem in denselben der Kohlenwasserstoff sich aus einer Verbindung von gleicher Kohlenstoffzahl bildet oder aus Verbindungen von höherer Kohlenstoffzahl durch Kohlenstoffabspaltung oder endlich aus solchen von niederer Kohlenstoffzahl durch Kohlenstoffsynthese hervorgeht.

1) Bildung von Grenzkohlenwasserstoffen aus Verbindungen von gleicher Kohlenstoffzahl: In den Alkoholen der Grenzreihe $C_nH_{2n+1}(OH)$, welche sich von den Grenzkohlenwasserstoffen durch Ersatz eines Wasserstoffatoms mittelst der Hydroxylgruppe ableiten, kann die Hydroxylgruppe in verschiedener Weise (s. Kap. 3) durch Halogenatome ersetzt werden; es entstehen so die Halogenalkyle $C_nH_{2n+1}Cl$, $C_nH_{2n+1}Br$, $C_nH_{2n+1}J$, aus welchen nun die Kohlenwasserstoffe durch Austausch des Halogenatoms gegen ein Wasserstoffatom erhalten werden können. Zu diesem Austausch eignen sich am besten die Jodide; er kann bewirkt werden durch nascirenden Wasserstoff (Einwirkung von Natriumamalgam, von Zink und Salzsäure):

$$C_2H_5 \vdots J + H \cdot \vdots H = HJ + C_2H_5 \cdot H$$

oder durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure, welche für sehr viele Zwecke als energisches Reductionsmittel angewendet wird:

$$C_2H_5J + HJ = C_2H_6 + J_2.$$

Besonders glatt verläuft in vielen Fällen die Reduction, wenn man das

Jodid, mit Alkohol oder Wasser gemischt, auf verkupfertes Zink tropfen lässt[1], oder wenn man dasselbe mit Aluminiumchlorid in geschlossenen Röhren auf 120—150° erhitzt[2]. Im letzteren Falle spaltet das Aluminiumchlorid zunächst aus einem Theile des Jodids Jodwasserstoff ab, welcher dann auf die übrige Masse desselben reducirend wirkt.

Da sich beim Erhitzen der Alkohole mit Jodwasserstoffsäure die Alkyljodide bilden, so kann zuweilen auch in einer Reaction der Alkohol in das zugehörige Paraffin verwandelt werden:

$$C_2H_5\cdot(OH) + 2\,HJ = H_2O + \underbrace{C_2H_5J + HJ}_{= C_2H_6 + J_2}$$

Aus den Jodalkylen entstehen durch Einwirkung von Zink die Zinkalkyle, z. B. aus Jodäthyl C_2H_5J das Zinkäthyl $Zn(C_2H_5)_2$; diese Zinkalkyle zersetzen sich mit Wasser heftig unter Bildung der entsprechenden Paraffine (Wasserstoffalkyle):

$$Zn\begin{cases} C_2H_5 & H\cdot OH \\ & + \\ C_2H_5 & H\cdot OH \end{cases} = Zn(OH_2) + 2\,\underbrace{C_2H_5\cdot H}_{C_2H_6}$$

Auch durch Erhitzen der Jodalkyle mit Zink und Wasser im geschlossenen Rohr auf 150—160° kann man die Paraffine gewinnen (Frankland 1849—50.[3]) Vielleicht bilden sich hierbei die Zinkalkyle als Zwischenprodukte in einer ersten Phase der Reaction und werden dann in der zweiten durch Wasser zersetzt:

$$2\,C_2H_5J + 2\,Zn + 2\,H_2O = ZnJ_2 + \underbrace{Zn(C_2H_5)_2 + 2\,H_2O}_{= Zn(OH)_2 + 2\,C_2H_6}$$

Das oben erwähnte Reductionsvermögen der Jodwasserstoffsäure wird durch den Zusatz von rothem Phosphor noch erhöht, da letzterer das bei der Reduction abgeschiedene Jod in Gegenwart von Wasser immer wieder in Jodwasserstoffsäure verwandelt:

$$P + J_3 + 3\,H_2O = P(OH)_3 + 3\,HJ$$

und demnach das verbrauchte Reductionsmittel wieder erzeugt. Unter der Einwirkung dieses Reductionsgemisches — etwa 10 Th. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1·7 auf 1 Th. rothen Phosphor — gehen bei erhöhter Temperatur (220—240°) auch sauerstoffreichere Abkömmlinge der Paraffine, als die Alkohole, in die Kohlenwasserstoffe über; so z. B. die Fettsäuren:

$$C_{15}H_{31}\cdot COOH + 6\,HJ = \underbrace{C_{15}H_{31}\cdot CH_3}_{C_{16}H_{34}} + 2\,H_2O + 6\,J$$

und noch glatter die Ketone, wenn man ihren Sauerstoff zuvor mittelst

[1] Gladstone u. Tribe, Ber. **6**, 202, 454, 1136. Journ. Soc. 1884 I, 154.
[2] Köhnlein, Ber. **16**, 560. [3] Ann. **71**, 203; **74**, 41.

Phosphorpentachlorid durch Chlor ersetzt und die Chloride dann der Reduction unterwirft:

$$(C_{15}H_{31})_2CO + PCl_5 = (C_{15}H_{31})_2CCl_2 + POCl_3.$$

$$(C_{15}H_{31})_2CCl_2 + 4HJ = \underbrace{(C_{15}H_{31})_2CH_2}_{C_{31}H_{64}} + 2HCl + 4J.$$

Diese Reactionen eignen sich besonders zur Gewinnung der höheren Glieder der Sumpfgasreihe (KRAFFT[1]).

Von theoretischem Interesse ist endlich die Bildung von Paraffinen durch Vereinigung wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe mit Wasserstoff:

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6.$$
$$C_2H_2 + 2H_2 = C_2H_6.$$

Diese Vereinigung, welche sonst erst bei höherer Temperatur (etwa 500°) erfolgt[2], findet in Gegenwart von Platinschwarz für die niederen gasförmigen Glieder schon bei gewöhnlicher Temperatur statt[3]. Für die flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe der höheren Reihen bewirkt man sie durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr[4].

2) Bildung von Grenzkohlenwasserstoffen durch Kohlenstoffabspaltung: Die Fettsäuren sind Paraffine, in welchen ein Wasserstoffatom durch die Carboxylgruppe CO_2H ersetzt ist: $C_nH_{2n+1}(CO_2H)$; destillirt man ihre Salze mit kohlensäureentziehenden Agentien (überschüssige Basen: Natronkalk oder Baryt), so wird die Carboxylgruppe in Form von Kohlensäure abgespalten, und es entsteht das um ein Kohlenstoffatom ärmere Paraffin:

$$CH_3 \cdot CO_2Na + NaO H = Na_2CO_3 + CH_4.$$

In derselben Weise lässt sich aus zweibasischen Carbonsäuren ein um zwei Kohlenstoffatome ärmeres Paraffin erzeugen, so aus Korksäure das Hexan:

$$C_6H_{12}\begin{matrix} \diagup CO_2 \diagdown \\ \diagdown CO_2 \diagup \end{matrix}Ba + Ba(OH_2) = 2BaCO_3 + C_6H_{14}.$$

In den höheren Reihen gelingt die Kohlensäureabspaltung nicht, wenn man die Salze der Fettsäuren mit Natronkalk, wohl aber wenn man sie mit Natriummethylat ($CH_3 \cdot ONa$) im Vacuum destillirt[5].

3) Bildung von Grenzkohlenwasserstoffen durch Kohlenstoffsynthese: Behandelt man die Jodalkyle mit jodentziehenden Agentien, so treten zwei nach Entfernung des Jodatoms frei werdende einwerthige Alkylreste unter Bildung eines Paraffins von höherer Kohlenstoffzahl zusammen:

---

[1] Ber. **15**, 1687 u. 1711; **19**, 2218.
[2] BERTHELOT, Ann. ch. [4] **9**, 431. — Bull. **39**, 145.
[3] v. WILDE, Ber. **7**, 353. [4] KRAFFT, Ber. **16**, 1718.
[5] MAI, Ber. **22**, 2133.

$$\begin{matrix} C_2H_5J \\ C_2H_5J \end{matrix} + Na_2 = 2NaJ + \underbrace{\begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix}}_{C_4H_{10}} .$$

Diese Reaction kann ausgeführt werden durch Einwirkung von metallischem Natrium in absolut-ätherischer Lösung (WURTZ [1]) oder durch Erhitzen mit Zink im geschlossenen Rohr (FRANKLAND [2]). Im letzteren Falle dürfte man sich die Reaction unter intermediärer Bildung von Zinkalkylen in folgenden Phasen verlaufend vorzustellen haben:

$$C_2H_5J + Zn = C_2H_5\cdot Zn\cdot J$$
$$2C_2H_5\cdot ZnJ = (C_2H_5)_2Zn + ZnJ_2 \text{ (vgl. Kap. 7).}$$
$$(C_2H_5)_2Zn + 2C_2H_5J = ZnJ_2 + 2C_4H_{10}.$$

Die in der letzten Phase angenommene Reaction kann auch als besondere Darstellungsmethode angewendet werden, indem man Jodalkyle auf fertige Zinkalkyle wirken lässt:

$$\begin{matrix} CH_3\diagdown \\ \quad Zn \\ CH_3\diagup \end{matrix} + \begin{matrix} J\cdot CH_3 \\ \\ J\cdot CH_3 \end{matrix} = ZnJ_2 + \begin{matrix} CH_3\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CH_3 \end{matrix} .$$

Bei der Einwirkung von Natrium auf die Alkylhalogene scheinen gleichfalls metallhaltige Zwischenprodukte zu entstehen[3]. — Durch diese Reactionen können auch ungleichartige Alkylreste mit einander zu Paraffin-Molecülen vereinigt werden, z. B.:

$$C_2H_5J + C_3H_7J + Na_2 = 2NaJ + \underbrace{C_2H_5\cdot C_3H_7}_{C_5H_{12}} .$$

Eine ähnliche synthetische Methode zur Gewinnung von Paraffinen besteht in der Einwirkung von Zinkalkylen auf das Acetonchlorid: $CH_3—CCl_2—CH_3$ (FRIEDEL und LADENBURG [4]):

$$\begin{matrix} CH_3\diagdown \\ CH_3\diagup \end{matrix} C\,Cl_2 + Zn(CH_3)_2 = ZnCl_2 + \begin{matrix} CH_3\diagdown \quad \diagup CH_3 \\ C \\ CH_3\diagup \quad \diagdown CH_3 \end{matrix} .$$

Es müssen hierbei stets solche Kohlenwasserstoffe entstehen, in deren Molecül ein Kohlenstoffatom an vier andere Kohlenstoffatome gebunden ist (quaternäre Kohlenwasserstoffe).

Eine Bildung von Paraffinen durch Vereinigung zweier Alkylreste findet auch bei der Elektrolyse der Fettsäuren (bezw. ihrer Salze) statt (KOLBE [5]); ihre Zerlegung vollzieht sich in der Weise, dass an den negativen Pol das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe (bezw. bei Salzen

[1] Ann. ch. [3] **44**, 275 (1855).
[2] Ann. **71**, 171; **74**, 41 (1849—1850).
[3] vgl. KRAFFT u. GÖTTIG, Ber. **21**, 3185.
[4] Ann. **142**, 315; s. auch LWOW: Ztschr. Chem. **1871**, 257.
[5] Ann. **69**, 257 (1849).

das Metallatom), an den positiven Pol der damit verbunden gewesene Rest wandert. Aus $C_nH_{2n+1} \cdot CO_2H$ wird das Kation H und das Anion $C_nH_{2n+1} \cdot CO_2$—; letzteres zerfällt nun in Kohlensäure und den Rest C_nH_{2n+1}, welcher sich mit einem gleichartigen vereinigt. So entwickelt sich also bei der Elektrolyse der Essigsäure am positiven Pol neben Kohlensäure Aethan:

$$\begin{array}{l} CH_3-CO_2H \\ CH_3-CO_2H \end{array} = \underbrace{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2CO_2}_{\text{Anion}} + \underbrace{H_2}_{\text{Kation}}$$

Neben diesem Process stellen sich indess auch andersartige Reactionen ein, so dass namentlich die Homologen der Essigsäure bei der Elektrolyse ihrer Hauptmenge nach in anderer Richtung zerfallen, als obige Gleichung es darstellt[1].

Erwähnt sei endlich noch die Entstehung von Grenzkohlenwasserstoffen beim Auflösen von Gusseisen oder Spiegeleisen in Säuren[2].

Allgemeine Charakteristik der Grenzkohlenwasserstoffe.

Die Glieder mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; dann folgen flüssige Kohlenwasserstoffe bis etwa zum 15. Gliede; die höheren Homologen sind fest, ihr Schmelzpunkt steigt langsam mit wachsender Kohlenstoffzahl; der Siedepunkt steigt viel rascher und erreicht für die höheren Homologen eine solche Höhe, dass dieselben nur im luftverdünnten Raume unzersetzt destillirt werden können. Von den isomeren Kohlenwasserstoffen mit gleicher Kohlenstoffzahl siedet immer derjenige am höchsten, welcher die normale Structur besitzt; je verzweigter die Kohlenstoffkette ist, um so niedriger liegt der Siedepunkt. Das specifische Gewicht steigt langsam; bei den höheren normalen Gliedern besitzt es für die Schmelztemperatur einen nahezu constanten Werth, so dass vom Undecan aufwärts gleiche Volume geschmolzener Normalparaffine fast gleiches Gewicht zeigen. Die folgende Tabelle enthält die bez. Constanten für eine grössere Zahl von Paraffinen; vom Heptan aufwärts beziehen sich dieselben nur auf die normalen Kohlenwasserstoffe (s. Tabelle Nr. 2 auf S. 128).

Die Paraffine sind farblos. Mit Wasser sind sie nicht mischbar, in Alkohol und Aether lösen sich die mittleren Glieder leicht, die höheren nur schwer auf. Ihr chemisches Verhalten ist durch ihre grosse Widerstandsfähigkeit und die Unfähigkeit, glatte Umsetzungen einzugehen, charakterisirt. Rauchende Salpetersäure, cencentrirte Schwefelsäure, ja selbst ein Gemisch beider Säuren, Chromsäure — alle diese energischen Reagentien sind in der Kälte ohne Wirkung auf die Paraffine; in der

[1] Vgl. JAHN's Beobachtungen über die Elektrolyse der Propionsäure: WIEDEMANN's Ann. **37**, 430.

[2] CLOËZ, Bull. **30**, 174; **32**, 405; Compt. rend. **85**, 1003.

Tabelle Nr. 2.

		Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Specifisches Gewicht.
CH_4	Methan [1—3.38]	—186°	—164°	0·415(—164°)
C_2H_6	Aethan [38]	—	—	—
C_3H_8	Propan [38]	—	—	—
C_4H_{10}	Normales Butan [4—6] . . .	—	+ 1°	0·600 (0°)
	Isobutan [6]	—	—17°	—
C_5H_{12}	Normales Pentan [7—10.16] . .	—	+37°	0·627 (14°)
	Dimethyläthylmethan [7.10—13].	—	+30°	0·622 (bei 20°, bis Decan)
	Tetramethylmethan [14] . . .	—20°	+ 9°	—
C_6H_{14}	Normales Hexan [7—10.13.15—20]	—	69°	0·658
	Dimethylisopropylmethan [20—22]	—	58°	0·666
	Dimethylpropylmethan [23]. .	—	62°	—
	Methyldiäthylmethan [24] . .	—	64°	0·677
	Trimethyläthylmethan [25] . .	—	48°	—
C_7H_{16}	Heptan [7.8.10.16.26—28.32] . . .	—	98°	0·683
C_8H_{18}	Octan [16.29—32].	—	125°	0·702
C_9H_{20}	Nonan [10.33].	—51°	150°	0·718
$C_{10}H_{22}$	Decan [33.34].	—31°	173°	0·730
$C_{11}H_{24}$	Undecan [33].	—26°	195°	0·774 (beim Schmelzpunkt, bis Pentatriacontan)
$C_{12}H_{26}$	Dodecan [33].	—12°	214°	0·773
$C_{13}H_{28}$	Tridecan [33.37]	— 6°	234°	0·775
$C_{14}H_{30}$	Tetradecan [33.35]	+ 4°	252°	0·775
$C_{15}H_{32}$	Pentadecan [33.37]	+10°	270°	0·776
$C_{16}H_{34}$	Hexadecan [31.33—36]	18°	287°	0·775
$C_{17}H_{36}$	Heptadecan [33.37].	22°	303°	0·777
$C_{18}H_{38}$	Octadecan [33.35]	28°	317°	0·777
$C_{19}H_{40}$	Nonadecan [33]	32°	330°	0·777
$C_{20}H_{42}$	Eicosan [33]	37°	205° (bei 15 mm Druck, bis Pentatriacontan)	0·778
$C_{21}H_{44}$	Heneicosan [33].	40°	215°	0·778
$C_{22}H_{46}$	Docosan [33]	44°	224°	0·778
$C_{23}H_{48}$	Tricosan [33].	48°	234°	0·779
$C_{24}H_{50}$	Tetracosan [33]	51°	243°	0·779
—	—	—	—	—
$C_{27}H_{56}$	Heptacosan [33].	60°	270°	0·780
—	—	—	—	—
$C_{31}H_{64}$	Hentriacontan [33].	68°	302°	0·781
$C_{32}H_{66}$	Dotriacontan [33.35]	70°	310°	0·781
—	—	—	—	—
$C_{35}H_{72}$	Pentatriacontan [33]	75°	331°	0·782

Citate zu der Tabelle Nr. 2: [1] Wroblewsky, Compt. rend. **99**, 136. — [2] Olszewsky, Ebenda **100**, 940. — [3] Olszewsky, Wiedemann's Ann. **31**, 58. — [4] Frankland, Ann. **71**, 171. — [5] Ronalds, J. pr. **94**, 424. — [6] Butlerow, Ann.

Wärme wirken Salpetersäure und andere Oxydationsmittel langsam ein, und es erfolgt Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser; daneben entstehen geringe Mengen von Fettsäuren, Bernsteinsäure und anderen Oxydationsprodukten. Nur das Chlor wirkt auch in der Kälte auf die Paraffine ein, indem es sich ihres Wasserstoffs bemächtigt; im Sonnenlicht kann sich diese Reaction beim Methan bis zur Explosion und Abscheidung von Kohlenstoff:

$$CH_4 + 2Cl_2 = 4HCl + C$$

steigern; im zerstreuten Tageslicht tritt in der Kälte langsame, in der Wärme raschere Substitution des Wasserstoffs durch Chlor ein:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl;$$

doch ist es schwer, die Reaction auf der Stufe der Monosubstitutionsprodukte festzuhalten, da diese im Augenblicke des Entstehens leicht weiter chlorirt werden. Im Methan und Aethan kann man durch fortgesetzte Behandlung mit Chlor alle Wasserstoffatome substituiren und so zu den Verbindungen CCl_4 und C_2Cl_6 gelangen. Die substituirende Wirkung des Chlors wird hier, wie in vielen anderen Fällen, durch die Gegenwart einer geringen Menge Jod begünstigt; es beruht dies auf der vorübergehenden Bildung von Chlorjod, welches leicht wieder unter Abgabe des nun im Entstehungszustande befindlichen und daher energischer wirkenden Chlors zerfällt. Die Chlorirung kann noch weiter getrieben werden, wenn man das Chlorjod bei erhöhter Temperatur unter Druck in geschlossenen Röhren wirken lässt; auf diese Weise gelingt auch die Gewinnung des völlig chlorirten Propans C_3Cl_8 (Perchlorpropan). Dagegen konnten die Perchlorderivate der höheren Paraffine (z. B. C_4Cl_{10} aus C_4H_{10}) nicht erhalten werden, da das Chlorjod auch eine spaltende Wirkung ausübt und die Bildung der besonders beständigen Chlorderivate CCl_4, C_2Cl_6, C_4Cl_6 (Perchlormesol) und C_6Cl_6 (Hexachlorbenzol) herbeizuführen sucht[1].

144, 10. — [7] Warren, Ztschr. Chem. **1865**, 668. — [8] Schorlemmer, Ann. **125**, 103. — [9] Williams, Ann. **102**, 127; **125**, 107. — [10] Lachowicz, Ann. **220**, 189. — [11] Just, Ann. **220**, 152. — [12] Frankland, Ann. **74**, 41. — [13] Schiff, Ann. **220**, 87. — [14] Lwow, Ztschr. Chem. **1870**, 520; **1871**, 257. — [15] Erlenmeyer u. Wanklyn, Ztschr. Chem. **1863**, 279. — [16] Schorlemmer, Ann. **161**, 263. — [17] Riche, Ann. **113**, 106. — [18] Dale, Ann. **132**, 243. — [19] Brühl, Ann. **200**, 183. — [20] Zander, Ann. **214**, 165. — [21] Schorlemmer, Ann. **144**, 184. — [22] Bouchardat, Ztschr. Chem. **1871**, 699. — [23] Wurtz, Ann. **96**, 369. — [24] Wislicenus, Ann. **219**, 312. — [25] Goriainow, Ann. **165**, 107. — [26] Dale, Ann. **132**, 247. — [27] Thorpe, Ann. **198**, 364. — [28] Schorlemmer u. Thorpe, Ann. **217**, 149. — [29] Riche, Ann. **117**, 265. — [30] Schorlemmer, Ann. **147**, 227. — [31] Zincke, Ann. **152**, 15. — [32] Thorpe, Journ. Soc. **37**, 213—218. — [33] Krafft, Ber. **15**, 1687, 1711; **16**, 1714; **19**, 2218. — [34] Lachowicz, Ann. **220**, 168. — [35] Sorabji, Journ. Soc. **47**, 37. — [36] Eichler, Ber. **12**, 1882. — [37] Mai, Ber. **22**, 2133. — [38] Vgl. die Citate auf S. 130—133.

[1] Krafft u. Merz, Ber. **8**, 1296. — Krafft, Ber. **9**, 1085; **10**, 801.

Die einzelnen Glieder der Reihe.

Das **Methan** CH_4 (Grubengas, Sumpfgas) ist ein Bestandtheil sehr vieler natürlicher Gasquellen. Die Gase, welche den Bohrlöchern der Petroleumquellen entströmen, enthalten reichliche Mengen Methan; die seit alten Zeiten brennenden heiligen Feuer von Baku in Kaukasien werden durch das Entweichen von Methan, welchem Stickstoff, Kohlensäure und Steinöldämpfe beigemengt sind, unterhalten; aus dem Schlammvulcan bei Bunganak in der Krim tritt fast reines Methan aus (Bunsen[1]). — In den Höhlungen der Steinkohlenflötze ist ein Gas eingeschlossen, welches 80—90% Methan und daneben wesentlich nur Stickstoff enthält; beim Abbau der Flötze entweicht dasselbe, Methan ist daher stets der Grubenluft beigemengt und führt aus diesem Grunde die Bezeichnung Grubengas. Tritt es bei der Grubenarbeit plötzlich in grossen Mengen an einer Stelle aus, so verursacht es, wenn es sich aus irgend einem Grunde sofort entzündet, die „feurigen Schwaden"; weit verhängnissvoller ist es, wenn sich das Gas zunächst mit der atmosphärischen Luft zu den unter dem Namen der „schlagenden Wetter" bekannten explosiven Gemengen mischt; die Entzündung derselben durch Grubenlichter ruft jene furchtbaren Explosionen hervor, in welchen jährlich so viele Bergarbeiter ihren Tod finden. — Mit Kohlensäure und Stickstoff gemengt, bildet das Methan ferner das aus dem Bodenschlamm von Sümpfen und Teichen aufsteigende Gas, in welchem es von Volta 1778 entdeckt wurde; seine Entstehung verdankt es hier der Fäulniss organischer Substanzen; vielleicht bildet es sich hauptsächlich aus Cellulose, denn es ist festgestellt, dass Cellulose unter dem Einfluss der im Cloakenschlamm und Flussschlamm vorkommenden Mikroorganismen zu Kohlensäure und Methan vergährt:

$$\underset{\text{Cellulose}}{C_6H_{10}O_5} + H_2O = 3CO_2 + 3CH_4.$$

Auch das Vorkommen in den Darmgasen des Menschen, deren Gehalt an Methan nach Genuss von Hülsenfrüchten bis zu 56% sich erheben kann, könnte auf ähnliche Ursachen zurückzuführen sein[2].

Bei der trockenen Destillation sehr vieler organischer Stoffe, bei dem Durchleiten von organischen Dämpfen durch glühende Röhren bildet sich Methan; daher bildet es einen Hauptbestandtheil des Leuchtgases, welches 30—40% Methan enthält.

Zur Darstellung des Methans kann man die Destillation eines Gemenges von 1 Th. Natriumacetat und 4 Th. Natronkalk benutzen (s. S. 125); das entwickelte Gas kann von geringen Mengen Aceton durch

---

[1] Gasometrische Methoden p. 213 (2. Aufl.).

[2] Vgl. hierüber Tappeiner, Ber. **16**, 1737, 1740. Ztschr. f. Biologie **20**, 51; **24**, 105. — Henneberg u. Stohmann, ebenda **21**, 613. — Hoppe-Seyler, Ztschr. f. physiol. Chem. **10**, 201 u. 401.

Waschen mit Wasser, von Aethylen durch Waschen mit concentrirter Schwefelsäure gereinigt werden, behält aber dann noch eine nicht unerhebliche Menge Wasserstoff (bis zu 8%) beigemengt. — Reines Methan erhält man am bequemsten und in vortrefflicher Ausbeute durch Reduction von Jodmethyl CH_3J in alkoholischer Lösung mit verkupfertem Zink[1]; man präparirt letzteres, indem man granulirtes Zink viermal mit zweiprocentiger Kupfervitriollösung übergiesst und auf dieselbe bis zur Entfärbung wirken lässt, dann mit Wasser gut auswäscht und mit Alkohol benetzt; lässt man nun eine Mischung von Jodmethyl mit Alkohol — zweckmässig unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure — darauf tropfen, so entwickelt sich schon ohne Erwärmen ein langsamer aber stetiger Strom von Methan, das von Jodmethyldämpfen mittelst concentrirter Schwefelsäure und anderen Mitteln zu befreien ist. Auch aus Zinkmethyl und Wasser kann reines Methan erhalten werden.

Von theoretischem Interesse ist die Bildungsweise des Methans aus Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff beim Ueberleiten über glühendes Kupfer (Berthelot[2]):

$$CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S.$$

Da Schwefelkohlenstoff aus Kohlenstoff, Schwefelwasserstoff aus Wasserstoff durch Vereinigung mit Schwefel gewonnen werden kann, so wird durch diese Reactionen die Synthese des Methans aus seinen Elementen, welche direct nicht ausführbar ist, vermittelt. Aus Schwefelkohlenstoff entsteht Methan auch durch die Einwirkung des bei der Zersetzung des Phosphoniumjodids PH_4J durch Erhitzen auf 120—140° nascirenden Wasserstoffs (Jahn[3]):

$$CS_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2S.$$

Hierher gehört ferner seine Bildung aus einem Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff unter der Wirkung elektrischer Entladungen (Brodie[4]):

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O.$$

Das Interesse an diesen synthetischen Bildungsweisen wird noch durch den Umstand erhöht, dass man vom Methan fortschreitend die grosse Mehrzahl der organischen Verbindungen synthetisch aufbauen kann. So gelangt man z. B. auf den Wegen:

$$CH_4 \longrightarrow CH_3Cl \begin{cases} \nearrow CH_3(OH) \text{ (Methylalkohol)} \\ \searrow CH_3{-}CO_2H \text{ (Essigsäure)} \longrightarrow CH_3{-}CHO \text{ (Acetaldehyd)} \longrightarrow CH_3{-}CH_2(OH) \text{ (Aethylalkohol)} \end{cases}$$

zum Methylalkohol, zu der Essigsäure, dem Acetaldehyd, Aethylalkohol: Verbindungen, deren jede wieder den Ausgangspunkt zur Darstellung zahlloser anderer bildet. Durch die oben angegebenen Bildungen des Methans aus seinen Elementen wird es ermöglicht, auch für alle jene complicirteren Verbindungen Wege zu ermitteln, auf welchen sie synthe-

[1] Gladstone u. Tribe, Journ. Soc. **45**, 154.
[2] Compt. rend. **43**, 236. [3] Ber. **13**, 127. [4] Ann. **169**, 270.

tisch durch Zusammentritt der einzelnen Elemente mit einander gewonnen werden könnten.

Das Methan ist ein geruch- und geschmackloses, sehr schwer condensirbares Gas. Es gehört zu den wenigen Gasen, welche man vor noch nicht langer Zeit für überhaupt nicht condensirbar hielt und daher als „permanente Gase" bezeichnete. Seine Verflüssigung gelang endlich 1877 CAILLETET[1]; es bedarf dazu bei —11° eines Druckes von 180 Atmosphären. Das flüssige Methan bildet eine farblose durchsichtige Flüssigkeit; bei einer Druckverminderung auf 80 mm Hg kühlt es sich auf —185·8° ab und beginnt zu erstarren[2]. — Das Methan brennt mit kaum leuchtender Flamme. Beim Durchleiten durch stark glühende Röhren, ebenso unter dem Einfluss von elektrischen Entladungen, zerfällt es in seine Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff; daneben bilden sich indess auch Aethan, Aethylen C_2H_4, Acetylen C_2H_2 und höher condensirte Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und Naphtalin.

Aethan C_2H_6 (Dimethyl: $CH_3 \cdot CH_3$) findet sich ebenfalls in der Natur. Es ist im Rohpetroleum aufgelöst[3], und bildet einen Bestandtheil der aus den Petroleumquellen entweichenden Gase, welche bei Pittsburg für gewerbliche Zwecke als Heizgas und zur Beleuchtung verwendet werden[4]. Zu seiner Darstellung kann man eine der S. 123—127 erörterten allgemeinen Methoden anwenden; empfehlenswerth ist die Reduction von Jodäthyl bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol mit verkupfertem Zink[5] oder durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid, ferner die Zersetzung von Zinkäthyl mit Wasser. Aus seinen Elementen kann das Aethan durch Vermittelung des Acetylens C_2H_2 erhalten werden: letzteres bildet sich durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff im elektrischen Flammenbogen (Kap. 13) und kann mit mehr Wasserstoff nach der Gleichung:

$$C_2H_2 + 2H_2 = C_2H_6$$

zu Aethan zusammentreten (s. S. 125). Die Untersuchung des auf verschiedenen Wegen gewonnenen Aethans ist von erheblicher Bedeutung für die Entwickelung der chemischen Theorien gewesen. Man hielt früher das durch Elektrolyse der Essigsäure und aus Jodmethyl mit Zink gewonnene Dimethyl $CH_3 \cdot CH_3$ für verschieden von dem Aethylwasserstoff $C_2H_5 \cdot H$, welcher aus Aethyljodid mit Zink und Wasser erhalten war. Erst SCHORLEMMER[6] wies 1863 die Identität beider Gase nach und schuf dadurch eine der wesentlichsten Stützen der Valenztheorie. — Das Aethan kann bei 4° durch einen Druck von 46 Atmosphären verflüssigt werden. Wie das Methan ist es in Wasser kaum löslich; in

---

[1] Ber. **12**, 274. [2] OLSZEWSKI, Compt. rend. **100**, 940.
[3] RONALDS, J. pr. **94**, 420. [4] L. SMITH, Ann. ch. [5] **8**, 566.
[5] GLADSTONE u. TRIBE, Ber. **6**, 202. — PERCY FRANKLAND, Journ. Soc. **1885**, I, 235.
[6] Ann. **131**, 76; **132**, 234.

Alkohol ist es etwas löslicher als das Methan; 1 Vol. absoluter Alkohol löst $1^1/_2$ Vol. Aethan. — Aethan brennt mit schwach leuchtender Flamme.

Propan: C_3H_8 (Methyläthyl: $CH_3 \cdot C_2H_5$, Dimethylmethan: $(CH_3)_2CH_2$) wird am zweckmässigsten durch Reduction von Isopropyljodid mit verkupfertem Zink[1] oder mit Aluminiumchlorid[2] gewonnen. Es ist in Alkohol bedeutend löslicher als Methan und Aethan; 1 Vol. Alkohol löst 6 Vol. Propan. Seine Leuchtkraft übertrifft diejenige des Aethans um etwa das anderthalbfache[1].

Butane: Von der vierten Reihe ab treten nun die Grenzkohlenwasserstoffe in isomeren Modificationen auf. Für das Butan C_4H_{10} giebt es zwei Structurmöglichkeiten:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3; \qquad CH_3{-}CH\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

normales Butan, Diäthyl; Isobutan, Trimethylmethan.

Der Kohlenwasserstoff, welcher aus Jodäthyl durch Einwirkung von Zink entsteht:

$$CH_3{-}CH_2J + JCH_2{-}CH_3 + Zn = ZnJ_2 + CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3,$$

muss dieser Bildungsweise zufolge das Diäthyl oder normale Butan sein. Ein Kohlenwasserstoff C_4H_{10} von anderen Eigenschaften ist durch Reduction von zwei isomeren Jodiden C_4H_9J (dem Jodid des Isobutylalkohols und des tertiären Butylalkohols, s. Kap. 2 u. 3) gewonnen; für ihn bleibt die zweite Formel übrig, welche auch durch diese Bildungsweisen bestätigt wird; es ist das Isobutan. (Eigenschaften und Literaturangaben vgl. Tabelle No. 2 auf S. 128.)

Pentan bis **Heptan:** Den in der 5. Reihe sich als möglich ergebenden drei Structurfällen:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \qquad CH_3{-}CH_2{-}CH\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

normales Pentan Dimethyläthylmethan

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown\\ CH_3\diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$: Tetramethylmethan (Bildung s. S. 126)

entsprechend sind drei isomere Pentane: C_5H_{12} (Eigenschaften und Literaturangaben s. Tabelle No. 2 auf S. 128) aufgefunden; auch in der 6. Reihe sind alle fünf aus der Theorie ableitbaren Formen (vgl. S. 90) erhalten worden. Von der 7. Reihe an aufwärts bleibt die Zahl der bisher dargestellten Isomeren hinter der Zahl der berechneten erheblich zurück; von der 11. Reihe an aufwärts sind fast ausschliesslich die normalen Kohlenwasserstoffe bekannt.

[1] Percy Frankland, Journ. Soc. **1885**, I, 235.
[2] Köhnlein, Ber. **16**, 560.

Normales Pentan, Hexan und Heptan sind aus dem pennsylvanischen Steinöl und aus den Destillationsprodukten der Boghead- und Cannelkohle abgeschieden worden. Doch muss es als zweifelhaft bezeichnet werden, ob die so gewonnenen Kohlenwasserstoffe einheitlich waren. Diese namentlich von SCHORLEMMER [1] näher untersuchten Kohlenwasserstoffe sind farblose Flüssigkeiten von schwachem, angenehm ätherischem Geruch. Sehr bemerkenswerth ist das Vorkommen von normalem Heptan im Harzsaft der an der Küste Californiens verbreiteten Fichte Pinus Sabiniana; aus diesem Harzsaft wird durch Destillation eine aus fast reinem normalen Heptan bestehende [2] flüchtige Flüssigkeit gewonnen, welche sich unter dem Namen Abietin (Eranin, Aurantin, Theolin) als Handelsartikel in San Francisco findet und statt Petroleumbenzin zur Beseitigung von Flecken und zur Vertilgung von Insecten verwendet wird.

Höhere Paraffine: Die Reihe der normalen Kohlenwasserstoffe vom Nonan: C_9H_{20} bis zum Tetracosan: $C_{24}H_{50}$, ferner die normalen Kohlenwasserstoffe: $C_{27}H_{56}$, $C_{31}H_{64}$, $C_{32}H_{66}$ und $C_{35}H_{72}$ (vgl. Tab. No. 2) hat KRAFFT [3] eingehend untersucht; er gewann sie grösstentheils durch Reduction von entsprechenden Fettsäuren, Ketonen und Alkoholen (s. S. 124—125). Der Nachweis ihrer normalen Structur beruht auf der normalen Structur der zu ihrer Darstellung benutzten Ausgangsprodukte und wird bei der Besprechung der höheren Fettsäuren näher erörtert werden. Heptacosan $C_{27}H_{56}$ und Hentriacontan $C_{31}H_{64}$ kommen im Bienenwachse vor [4].

Das **Hexacontan** $C_{60}H_{122}$ — das höchste bis jetzt bekannte Glied der Sumpfgasreihe und überhaupt unter allen Verbindungen von bekannter Constitution diejenige, welche die grösste Zahl von Kohlenstoffatomen zu einer zusammenhängenden Kette vereinigt enthält, — ist von HELL und HÄGELE [5] aus dem Myricyljodid $C_{30}H_{61}J$ durch Schmelzen mit Natrium erhalten:

$$C_{29}H_{59}\cdot CH_2J + JCH_2\cdot C_{29}H_{59} + Na_2 = 2NaJ + \underbrace{C_{29}H_{59}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_{29}H_{59}}_{C_{60}H_{122}}.$$

Es schmilzt bei 102°, ist in heissem Alkohol und Aether nur noch sehr schwer löslich und selbst unter vermindertem Druck nur theilweise unzersetzt destillirbar. Unter der wahrscheinlichen, bisher freilich noch nicht bewiesenen Annahme, dass das Myricyljodid normale Structur besitzt, erhält dieser Kohlenwasserstoff die Structurformel:

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underbrace{\ldots\ldots\ldots\ldots}_{(CH_2)_{54}}-CH_2-CH_2-CH_3.$$

Die Existenzfähigkeit und Beständigkeit dieser Verbindung lässt voraus-

[1] Ann. **125**, 103; **127**, 311; **144**, 184; **147**, 214; **161**, 263.
[2] THORPE, Ann. **198**, 364; SCHORLEMMER u. THORPE, Ann. **217**, 149.
[3] Ber. **15**, 1687, 1711; **16**, 1714; **19**, 2218.
[4] SCHWALB, Ann. **235**, 110. [5] Ber. **22**, 502.

sehen, dass auch Verbindungen mit noch viel längeren Kohlenstoffketten herstellbar sein werden: eine Aufgabe, welche sowohl in Hinblick auf das Auffinden einer etwaigen Grenze in der Verbindungsfähigkeit der Kohlenstoffatome mit einander wie auch in Rücksicht auf die mit dem Atomreichthum immer wachsenden räumlichen Dimensionen der Molecüle reizvoll erscheint.

Industrielle Gewinnung und Verwerthung der Paraffine.

Das Vorkommen von **Erdöl**[2] war nachweislich schon den Völkern des Alterthums bekannt und wurde von ihnen zu mancherlei Zwecken ausgenutzt. Doch ist erst in unserem Jahrhundert seit 1859 die Ausbeutung der bedeutenderen Erdölquellen Gegenstand einer mächtigen Industrie geworden, welche sich hauptsächlich die Erzeugung von Leuchtölen und Schmierölen zur Aufgabe macht. Am 27. August 1859 gelang es bei Titusville (Pennsylvanien) zum ersten Male, bedeutendere Erdölmengen durch Bohrung zu fördern. Seit 1859 hat sich die Produktion an rohem Erdöl in Pennsylvanien bis zum Jahre 1874 von 3180 Hektoliter bis auf 16 Millionen Hektoliter erhoben, während der Preis für ein Barrel (159 Liter) in demselben Zeitraum von 20 Dollars bis auf 1·29 Dollars sank. Die gegenwärtig wichtigsten Fundorte des Erdöls sind folgende: in Nordamerika die „Oelregion" Pennsylvaniens, ein schmaler etwa 100 Kilometer langer Landstrich, der sich in der Richtung von SSW nach NNO zwischen dem Eriesee und Pittsburg hinzieht, ferner die Erdöllager Canada's; in Europa die galizischen und rumänischen Erdölquellen und vor Allem die unerschöpflich scheinenden Naphtaquellen des russischen Gouvernements Baku auf der Halbinsel Apscheron am Caspischen Meere; in Asien die indischen Oellager. Deutschland hat Erdöllager im Elsass, in der Provinz Hannover und an anderen Orten; doch besitzt ihre Ausbeutung bisher nur geringen Umfang. Von der gesammten Erdöl-Erzeugung der Erde giebt die folgende Tabelle ein Bild; sie gilt für das Jahr 1885 und enthält in Columne I die Rohölproduktion, in Barrels angegeben, in II die Leuchtölproduktion, in III den Werth in deutschen Reichsmark:

	I. Rohöl.	II. Leuchtöl.	III. Werth.
Nordamerika	22 092 041	16 381 500	81 069 000
Russland	13 198 286	3 916 800	9 072 000
Oesterreich	500 000	} 993 000	5 310 000
Rumänien	350 000		2 912 000
Die übrigen Gebiete	395 506		3 955 000
Summa:	36 535 833	21 291 300	102 318 000

[2] Ausführliche Besprechung s. in H. Höfer: das Erdöl etc. (Braunschweig 1888); ferner in dem Artikel „Mineralöle, Paraffin und Ceresin": Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie, Bd. VII (Breslau 1889).

Das amerikanische Erdöl (Petroleum) besteht zum grössten Theil aus den Kohlenwasserstoffen der Grenzreihe[1]; eine Anzahl von normalen Methan-Homologen sowie auch solche mit verzweigten Kohlenstoffketten sind daraus isolirt worden. Es wird durch Behandlung mit Säuren und Alkalien gereinigt und durch Destillation in mehrere Antheile von verschiedener Flüchtigkeit zerlegt. Die flüchtigeren Antheile, welche von etwa 40°—150° übergehen, führen die Bezeichnungen Petroleumäther, Gasolin, Petroleumbenzin, Ligroïn; sie finden Benutzung als Lösungsmittel für Fette, Oele, Harze, als Fleckwasser und Putzöl; auch zur Beleuchtung werden sie schon verwendet, indem sie entweder in eigenthümlich construirten Lampen verbrannt werden oder zur Sättigung von atmosphärischer Luft oder von Wasserstoff mit leuchtenden Stoffen dienen. Die Fractionen von etwa 150—300° endlich bilden das wichtigste Produkt, das in den Petroleumlampen zu verbrennende eigentliche Petroleum (Kerosin).

Das Petroleum ist nur dann ganz gefahrlos, wenn es bei der höchsten Temperatur, welche unter normalen Umständen die Oelbehälter der Petroleumlampen annehmen können, keine Dämpfe entwickelt, die mit Luft gemischt explodiren können. Bei richtiger Lampenconstruction kann man 31° als höchste im Oelbehälter vorkommende Temperatur ansehen; der zulässige „Entflammungspunkt" wird etwas oberhalb dieser Maximaltemperatur fixirt werden müssen, und es sollte daher kein Petroleum verwendet werden, dessen Entflammungspunkt nicht oberhalb 33° liegt. Zur Prüfung des Petroleums wäre offenbar das rationellste Verfahren, das Petroleum mit Luft bei 33° zu schütteln und zuzusehen, ob das Gemenge der Dämpfe mit Luft bei dieser Temperatur entflammbar ist[2]. Obwohl zur Durchführung dieses Princips verschiedene einfache Apparate vorgeschlagen sind, ist in Deutschland amtlich der Abel'sche Petroleumprüfer eingeführt, in welchem für eine genügende Mischung der Petroleumdämpfe mit Luft nicht gesorgt wird. Bei diesem Apparate befindet sich das zu prüfende Petroleum in einem geschlossenen Behälter und wird darin durch ein Wasserbad allmählich angewärmt, während nach jedesmaliger Temperatursteigerung um 0·5° ein Zündflämmchen in den darüber lagernden Dampf eingesenkt wird und sich dann sofort wieder zurückzieht. Man beobachtet, bei welcher Temperatur die Entflammung eintritt; als zulässiges Entflammungsminimum ist in Deutschland 21° C. festgesetzt. Nach diesem Verfahren findet man nicht den wahren Entflammungspunkt; die Angaben sind durch die willkürliche Construction des Apparats bedingt[3].

Aus den bis 300° nicht flüchtigen Rückständen des amerikanischen Erdöls wird das Vaselin gewonnen: eine gelblichweisse oder weisse, salbenartige Masse, welche als Salbenkörper, zur Bereitung von Pommaden etc., zum Einfetten von Metallgegenständen, um sie vor Oxydation zu schützen, grosse Verbreitung gefunden hat, da es vor allen pflanzlichen und thierischen Fetten (vielleicht mit Ausnahme des Wollfetts, Lanolins) den Vorzug besitzt, dass es säurefrei ist, nicht trocknet und nicht ranzig wird.

---

[1] s. besonders Pelouze u. Cahours, Ann. ch. [4] 1, 5.

[2] Vgl. V. Meyer: Gutachten, der Justiz- und Polizeidirection Zürich erstattet. 1879.

[3] Vgl. über die zahlreichen zur Petroleumprüfung vorgeschlagenen Apparate: Engler in Post's chemisch-techn. Analyse (2. Aufl., Braunschweig 1888) I. S. 278—306.

Auch das kaukasische Erdöl möge hier besprochen werden, obgleich es die Grenzkohlenwasserstoffe nur in unbedeutender Menge enthält. Dass es von dem amerikanischen Erdöl wesentlich verschieden ist, giebt sich schon darin zu erkennen, dass die Antheile von bestimmter Siedetemperatur specifisch beträchtlich schwerer als die entsprechenden Antheile des amerikanischen Petroleums sind:

	Specifisches Gewicht:	
Fraction:	Erdöl von Baku:	Amerikanisches Erdöl:
140—160°	0·782	0·755
190—210°	0·820	0·786
240—260°	0·845	0.812

Es enthält ferner viel mehr schwerflüchtige Antheile, als das amerikanische Erdöl.

Das kaukasische Erdöl[1] besteht seiner Hauptmenge nach (zu etwa 80%) aus Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung C_nH_{2n}; man hat ihnen den Namen „Naphtene" gegeben; sie sind isomer mit den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe und zeigen das Verhalten gesättigter Kohlenwasserstoffe; es liegen in ihnen Wasserstoffadditionsprodukte der Benzolkohlenwasserstoffe vor. Neben den Naphtenen enthält es etwa 10% aromatische Kohlenwasserstoffe, ferner sauerstoffhaltige Verbindungen (Erdölsäuren [Naphten-Carbonsäuren]). — Bei der Verarbeitung des kaukasischen Petroleums[2] ist die Gewinnung von Leuchtölen nicht in demselben Mass das Hauptziel wie bei der Verarbeitung des amerikanischen Erdöls (vgl. d. Tabelle S. 135). Gerade die schwer flüchtigen Rückstände sind hier ein mindestens ebenso wichtiges Produkt; aus ihnen werden ausgezeichnete Schmieröle erzeugt. Ein anderer Theil dieser Rückstände wird, da es in der Umgebung von Baku fast ganz an Holz und Kohlen fehlt, an Ort und Stelle als Brennstoff zur Heizung der Destillationskessel in den Fabriken, der Kessel auf den Dampfschiffen des Kaspischen Meeres etc. verwendet. Die Verbrennung geschieht in eigenthümlich construirten Rückstandsbrennern („Forsunken"), in welchen die Rückstände durch gespannten Dampf zerstäubt und dann verbrannt werden.

Das galizische Petroleum enthält die Kohlenwasserstoffe der Grenzreihe neben aromatischen Kohlenwasserstoffen und wahrscheinlich auch Naphtenen[3]; auch in den deutschen Erdölen ist das Vorkommen der Naphtene nachgewiesen[4].

Von den zahlreichen Hypothesen über die Entstehung des Erd-

[1] Beilstein u. Kurbatow, Ber. **13**, 1818; **14**, 1620. — Markownikow u. Ogloblin, Ber. **16**, 1873. — Markownikow, Ann. **234**, 89. — Markownikow u. Spady, Ber. **20**, 1850. — Konowalow, Ber. **20** c, 570.

[2] Engler, Jahresber. d. chem. Technologie, **1886**, 1075.

[3] Lachowicz, Ann. **220**, 188. [4] Kraemer u. Böttcher, Ber. **20**, 595.

öls[1] ist diejenige die wahrscheinlichste, welche die Thierreste früherer geologischer Epochen (und zwar besonders solche der marinen Fauna) als Rohstoffe für die Erdölbildung heranzieht und ihrer bei nicht allzuhoher Temperatur, aber unter starkem Druck erfolgten Zersetzung die Bildung der Erdöllager zuschreibt. Es spricht dafür u. A. der Umstand, dass an allen primären Lagerstätten des Erdöls sich regelmässig Thierreste (fast niemals Pflanzenreste) zeigen, dass mit dem Erdöl meist gleichzeitig kochsalzhaltiges Wasser hervorquillt, dass Erdöl als eine Art Ausschwitzung eines den Meeresspiegel jetzt überragenden Korallenriffs am Ufer des rothen Meeres beobachtet wurde, dass im Muschelkalk wiederholt mit Erdöl angefüllte kleine Zellen aufgefunden sind. Eine besonders bemerkenswerthe Stütze erhielt diese Anschauung durch den Nachweis, dass Fischthran bei der Destillation unter Druck ein Oel liefert, welches zum grossen Theile aus einem dem amerikanischen Petroleum sehr ähnlichen Kohlenwasserstoffgemisch besteht (Engler[2]).

Unter der Bezeichnung „Paraffin" schlechthin versteht man ein hauptsächlich zur Kerzenfabrikation dienendes Handelsprodukt, welches ein Gemisch der höheren festen über 300° siedenden Grenzkohlenwasserstoffe darstellt; einige der normalen Kohlenwasserstoffe konnten aus demselben isolirt werden[3]. Es ist eine weisse, wachsähnliche, geruch- und geschmacklose Masse. Je nach der Darstellung schwankt sein Schmelzpunkt zwischen 45° und 80°, das specifische Gewicht zwischen 0·869 und 0·943. — Es kann aus dem Erdöl gewonnen werden; grosse Mengen liefert namentlich der aus Indien stammende „Rangoontheer" (die Naphta von Burmah) und das Erdöl von Java, während das pennsylvanische Steinöl nur wenig Paraffin enthält. — Sehr wichtig ist seine Gewinnbarkeit durch trockene Destillation der verschiedensten Naturstoffe. Reichenbach fand es zuerst 1830 unter den Destillationsprodukten des Holzes auf; seit etwa 1850 ist die Paraffingewinnung durch trockene Destillation Gegenstand einer bedeutenden Industrie. Während in Schottland hauptsächlich bituminöse Schiefer und die Bogheadkohle als Rohstoff dienen, ist in Deutschland die sächsische Braunkohle (Schweelkohle) der Ausgangspunkt der Paraffin-Industrie geworden. Durch „Schweelerei" der Braunkohle aus Retorten wird zunächst der Braunkohlentheer gewonnen, welcher nach dem Entwässern nun einer erneuten Destillation unterworfen wird, bei der man entweder bis zur Trockne auf Cokes destillirt oder als Destillationsrückstand Asphalt gewinnt. Den Destillationsprodukten werden die sauren Bestandtheile (Kreosot) durch Behandlung mit Natronlauge entzogen, darauf werden sie mit Schwefelsäure gemischt, um die basischen Verbindungen und andere übelriechende und färbende Beimengungen fortzuschaffen, und nun nach dem Waschen mit Wasser und schwacher Natronlauge rectificirt. Bei dieser Recti-

[1] Vgl. Höfer, a. a. O., S. 101.
[2] Ber. **21**, 1816; **22**, 592.
[3] Krafft, Ber. **16** c, 391.

fication werden die übergehenden Produkte nach ihrer Flüchtigkeit und ihrem specifischen Gewicht getrennt; man erhält zunächst ölige Destillate: das flüchtige Photogen und das weniger flüchtige Salaröl, dann, wenn das Destillat zu erstarren beginnt, das Rohparaffin (Paraffinbutter). Aus dem Rohparaffin gewinnt man die Handelswaare durch Krystallisation in kalten Räumen unter Zuhülfenahme künstlicher Abkühlung mit Kälteerzeugungsmaschinen, Waschen mit Photogen und Abpressen unter starkem Druck in hydraulischen Pressen. Endlich versetzt man es, um weisses Paraffin zu erhalten, mit 2—3 % Entfärbungspulver (kohliger Rückstand von der Blutlaugensalzfabrikation), filtrirt es in geschmolzenem Zustand durch Faltenfilter und lässt es in Blechformen zu Tafeln erstarren. Ausser zur Kerzenfabrikation wird das Paraffin noch zu vielen anderen Zwecken verwendet, so zum Conserviren von Holz, als Dichtungsmittel für Wein- und Bierfässer, in erheblicher Menge zum Tränken der Zündhölzer. — Die mit dem Paraffin gleichzeitig gewonnenen flüssigen Destillationsprodukte werden zum Theil als Lampenöl (Solaröl, deutsches Petroleum) und als Maschinenschmieröl verwendet; grosse Bedeutung haben sie als Material zur Oelgasbereitung. Man lässt sie zu diesem Zweck in stark erhitzte gusseiserne Retorten tropfen; hier werden sie grösstentheils in gasförmige Produkte zersetzt, und man erhält neben Theer ein schweres Gas von grosser Leuchtkraft. Da diese „Vergasung“ keine grossen Anlagen erfordert und leicht zu beaufsichtigen ist, so bedient man sich vielfach des Oelgases zur Beleuchtung von Fabrikanlagen, Hotels etc., welche von den Steinkohlengasfabriken entfernt liegen. Comprimirtes Oelgas wird zur Beleuchtung der Eisenbahnwagen verwendet.

Ein natürliches Material zur Paraffingewinnung bildet ferner der Ozokerit oder das Erdwachs; sein wichtigster Fundort ist die Gegend von Boryslaw in Ostgalizien, wo es gegenwärtig auf bergmännische Art gewonnen wird. Man stellte früher daraus durch Destillation Paraffin dar, während man es jetzt gewöhnlich durch Reinigung mit concentrirter Schwefelsäure, Umschmelzen und Bleichen ohne Destillation auf Ceresin verarbeitet: eine wachsähnliche Masse, welche vielfach als Ersatz für Bienenwachs verwendet wird. — Auch in Kaukasien findet sich Ozokerit und wird daselbst ausgebeutet. Beilstein und Wiegand [1] isolirten aus kaukasischem Ozokerit einen bei 79° schmelzenden Kohlenwasserstoff: das Leken, dessen Zusammensetzung noch nicht sicher festgestellt ist.

[1] Ber. **16**, 1547.

Zweites Kapitel.

Die einwerthigen Alkohole der Grenzreihe.

Allgemeine Zusammensetzung: $C_nH_{2n+2}O$.

Zusammensetzung, Constitution, Eintheilung und Nomenclatur.

Die einwerthigen Alkohole der Grenzreihe sind Verbindungen, welche sich von den Grenzkohlenwasserstoffen durch Ersatz eines Wasserstoffatoms mittelst der Hydroxylgruppe (—OH) ableiten. Ihre Zusammensetzung lässt sich demnach allgemein durch die Formel:

$$C_nH_{2n+1}(OH) = C_nH_{2n+2}O$$

ausdrücken. Die Berechtigung der Annahme einer Hydroxylgruppe in den Molecülen dieser Verbindungen ist schon im allgemeinen Theil (S. 63—65) ausführlich erwiesen worden. Hier genügt daher die Rekapitulation der Beweisgründe:

1) In den Alkoholen zeichnet sich ein Wasserstoffatom vor allen anderen durch leichte Austauschbarkeit (gegen Metallatome, Säureradicale, Kohlenwasserstoffradicale) aus:

$$C_nH_{2n+1}\cdot OH; \quad C_nH_{2n+1}\cdot ONa; \quad C_nH_{2n+1}\cdot O\cdot NO_2; \quad C_nH_{2n+1}\cdot O\cdot C_mH_{2m+1}.$$

2) Beim Ersatz des Sauerstoffatoms durch Halogenatome wird gleichzeitig ein Wasserstoffatom eliminirt, und es entsteht ein Monohalogenderivat des Grenzkohlenwasserstoffs von gleicher Kohlenstoffzahl; aus $C_nH_{2n+1}\cdot OH$ wird $C_nH_{2n+1}Cl$.

3) Aus den Monohalogenderivaten der Grenzkohlenwasserstoffe entstehen umgekehrt die Alkohole, indem an Stelle des Halogenatoms ein Sauerstoffatom und ein Wasserstoffatom eintreten:

$$C_nH_{2n+1}\boxed{Cl + H\cdot}OH = HCl + C_nH_{2n+1}\cdot OH.$$

Für die Alkohole ist eine grössere Zahl von Isomeriefällen denkbar, als für die Kohlenwasserstoffe von gleicher Kohlenstoffzahl. Während bei den letzteren die Isomerie nur durch die verschiedene Structur des Kohlenstoffskeletts bedingt wurde, ist für die Alkohole auch bei gleichartigem Kohlenstoffgerüst eine Isomerie möglich, indem die Hydroxylgruppe an verschiedenen Stellen desselben eintreten kann. Zu der „Stamm-Isomerie“ tritt hier die „Stellungs- oder Orts-Isomerie“ hinzu.

Vom Methan und Aethan ist allerdings nur je ein Alkohol ableitbar:

$CH_3(OH)$	und	$CH_3—CH_2(OH)$
Methylalkohol		**Aethylalkohol;**

das Propan dagegen kann schon zwei Alkohole liefern:

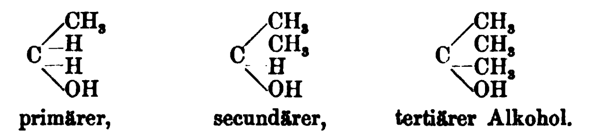
$CH_3—CH_2—CH_2(OH)$	und	$CH_3—CH(OH)—CH_3$
primärer Propylalkohol		**secundärer Propylalkohol oder Isopropylalkohol;**

und ebenso können aus dem normalen Butan und aus dem Isobutan je zwei Alkohole entstehen:

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2(OH)$ normaler primärer Butylalkohol und $CH_3—CH_2—CH(OH)—CH_3)$ normaler secundärer Butylalkohol;

$CH_3—CH\langle^{CH_3}_{CH_2(OH)}$ primärer Isobutylalkohol und $CH_3—C(OH)\langle^{CH_3}_{CH_3}$ tertiärer Isobutylalkohol.

Ein Ueberblick über die hier für die vier ersten Reihen entwickelten Structurmöglichkeiten zeigt bereits, dass sich unter den Alkoholen drei Klassen scharf von einander absondern lassen. In einigen Formeln sehen wir das mit der Hydroxylgruppe beladene Kohlenstoffatom in Verbindung mit nur einem anderen Kohlenstoffatom, in anderen mit zwei und endlich in dem letzten Beispiel mit drei Kohlenstoffatomen verknüpft. Man theilt aus diesem Grunde nach Kolbe's Vorschlag[1] die Alkohole in primäre, secundäre und tertiäre Alkohole ein. Von dem ersten Gliede der Reihe — dem Methylalkohol $CH_3·OH$ — leiten sich die primären Alkohole ab, indem ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch einen Kohlenwasserstoffrest vertreten wird, die secundären und tertiären Alkohole durch Vertretung von zwei bezw. drei Wasserstoffatomen der Methylgruppe:



Es ist demnach für die

primären Alkohole . . . . die Gruppe: $C—CH_2(OH)$,

secundären „ . . . . „ „ $\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{C}\rangle CH(OH)$,

tertiären „ . . . . „ „ $\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C—}{C}}\rangle C(OH)$

charakteristisch. Der Umstand, dass in den primären Alkoholen neben der Hydroxylgruppe an demselben Kohlenstoffatom noch zwei Wasserstoffatome, in den secundären nur eines, in den tertiären aber gar kein Wasserstoffatom mehr haftet, bedingt erhebliche Unterschiede in dem Verhalten der einzelnen Klassen, wie später (S. 152—154) hervortreten wird. Die primären Alkohole sind am längsten bekannt; die Existenz der secundären und tertiären Alkohole ist von Kolbe[2] 1860 aus theore-

[1] Ann. 132, 102. [2] Ann. 113, 307.

tischen Schlussfolgerungen abgeleitet worden und wurde bald darauf durch die Entdeckung des secundären Propylalkohols (FRIEDEL) und des tertiären Butylalkohols (BUTLEROW) bestätigt.

Zur Bezeichnung der einzelnen Alkohole genügt in den vier ersten Reihen die Nennung des mit der Hydroxylgruppe verknüpften Kohlenwasserstoffradicals und die Angabe der Zugehörigkeit zu einer der eben definirten drei Klassen. In den höheren Reihen würden diese Principien der Nomenclatur nicht mehr ausreichen; die Bezeichnung „normaler, secundärer Pentylalkohol" z. B. wäre schon nicht mehr eindeutig, da sie die Wahl zwischen den beiden Structurmöglichkeiten:

$$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_3 \quad \text{und} \quad CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH_3$$

lässt. Eine sehr gebräuchliche und zweckmässige Nomenclatur gründet sich auch hier wieder auf die Wiedergabe der Beziehungen, in welchen der zu benennende Alkohol zum ersten Gliede der Reihe — dem Methylalkohol $CH_3(OH)$ — steht. Man hat für letzteres zu diesem Zweck die Bezeichnung „Carbinol" eingeführt und würde also z. B. jene beiden Isomeren als „Diäthylcarbinol" und als „Methylpropylcarbinol" von einander zu unterscheiden haben. Die Berechtigung dieser Namen wird aus der folgenden Schreibweise der Formeln:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right>CH(OH) \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right>CH(OH)$$

leicht ersichtlich.

Vorkommen und Entstehungsweisen.

Man findet die Alkohole — in Form von Estern an organische Säuren gebunden — sehr häufig im Pflanzenreiche. Viele der sogenannten „ätherischen Oele", welche durch Destillation von Pflanzentheilen mit Wasserdampf gewonnen werden können, enthalten solche Ester der Grenzalkohole, aus welchen durch „Verseifung" die Alkohole erhalten werden können. So enthält z. B. das Gaultheriaöl (Wintergrünöl) den Salicylsäureester des Methylalkohols $CH_3\cdot O\cdot C_7H_5O_2$; durch Kochen mit Alkalien wird es verseift, d. h. es zerfällt unter Wasseraufnahme in Methylalkohol und Salicylsäure.

$$CH_3\cdot O\cdot C_7H_5O_2 + H_2O = CH_3\cdot OH + C_7H_5O_2\cdot OH.$$

Derartige Ester — und zwar solche der kohlenstoffreicheren Alkohole — bilden ferner den wesentlichsten Bestandtheil der Wachsarten. — Das Vorkommen von Methyl- und Aethylalkohol in freiem Zustand ist an den Heracleumfrüchten constatirt[1].

Für die Gewinnung der Alkohole ist indessen weit wichtiger die reichliche Bildung von einzelnen Gliedern in Gährungsprocessen, und zwar besonders die Bildung der primären Alkohole von der 2. bis

[1] GUTZEIT, Ann. **240**, 243.

zur 5. Reihe durch Gährung der Zuckerarten. Das Gährungsgemisch, welches dieser in grösstem Massstabe ausgeführte technische Process liefert, ist recht eigentlich eine der Hauptquellen, welcher der synthetisch arbeitende Chemiker die Hülfsmittel entnimmt, um nicht nur die verschiedenen Alkohole, sondern auch zahllose Verbindungen anderer Klassen auf künstlichem Wege herzustellen.

Von Bedeutung ist ferner das Vorkommen des Prototypen der Reihe, des Methylalkohols, unter den Produkten der trockenen Destillation des Holzes.

Für die Betrachtung der zahlreichen künstlichen Bildungsweisen von Grenzalkoholen empfiehlt sich eine Eintheilung in solche, welche zur Darstellung von Alkoholen aus allen drei Klassen benutzt werden können, und in solche, welche nur für die Gewinnung von Gliedern einer bestimmten Klasse Geltung haben.

I. Allgemeine Bildungsweisen. 1. Aus den Monohalogenderivaten der Grenzkohlenwasserstoffe von gleicher Kohlenstoffzahl durch Austausch des Halogenatoms gegen die Hydroxylgruppe:

$$C_2H_5Cl + H \cdot OH = HCl + C_2H_5 \cdot OH.$$

Für diesen Austausch erweisen sich wieder die Jodide als besonders reactionsfähig. Er kann in vielen Fällen durch Erhitzen mit Wasser auf 100—120° bewirkt werden[1]; dann ist zur völligen Umwandlung die Gegenwart von viel Wasser nothwendig, damit die während der Reaction entstehende Jodwasserstoffsäure nicht concentrirt genug wird, um die umgekehrte Reaction:

$$C_2H_5 \cdot OH + HJ = H_2O + C_2H_5J$$

einleiten zu können. In der Regel beschleunigt man die Reaction durch Zusatz einer Base; feuchtes Silberoxyd, welches wie Silberoxydhydrat Ag·OH wirkt, führt die Umwandlung meist schon in der Kälte herbei; Kochen mit Bleioxyd und Wasser ist zuweilen zweckmässig. In anderen Fällen empfiehlt es sich, einen Umweg über den Essigsäureester einzuschlagen, welchen man zunächst durch Erhitzen des Jodids mit essigsaurem Silber oder Kalium erzeugt:

$$C_4H_9J + Ag \cdot O \cdot C_2H_3O = AgJ + C_4H_9 \cdot O \cdot C_2H_3O$$

und dann durch Kochen mit Alkalien wieder spaltet:

$$C_4H_9 \cdot O \cdot C_2H_3O + H_2O = C_4H_9 \cdot OH + C_2H_3O \cdot OH.$$

2. Aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n} (Alkylene) von gleicher Kohlenstoffzahl: Die Alkylene vereinigen sich mit concentrirter Schwefelsäure zu den sauren Schwefelsäureestern der Alkohole (Aetherschwefelsäuren, vgl. Kap. 3 u. 13), z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} O \cdot SO_2 \cdot OH \\ | \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix};$$

[1] Vgl. Niederist, Ann. 186, 388.

diese Aetherschwefelsäuren zerfallen schon beim Kochen mit Wasser in die Alkohole und Schwefelsäure:

$$CH_3\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2\cdot OH + H\cdot OH = CH_3\cdot CH_2\cdot OH + SO_2(OH)_2.$$

Nur bei dem in diesen Gleichungen dargestellten Uebergang von Aethylen in Aethylalkohol entsteht durch diese Reaction ein primärer Alkohol; in allen anderen Fällen bilden sich secundäre oder tertiäre Alkohole, da sich der SO_4H-Rest (bezw. die OH-Gruppe) an das mit weniger Wasserstoff beladene Kohlenstoffatom anlagert. So liefert

Propylen $\begin{matrix}CH_2\\ \| \\ CH\\ | \\ CH_3\end{matrix}$ den secundären Propylalkohol $\begin{matrix}CH_3\\ | \\ CH\cdot OH,\\ | \\ CH_3\end{matrix}$

Isobutylen $\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>C = CH_2$ den tertiären Isobutylalkohol $\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>C(OH) - CH_3.$

Aus den Alkylenen kann man auch zunächst durch Anlagerung der Halogenwasserstoffsäuren die Halogenalkyle und aus diesen nach Bildungsweise 1) die Alkohole gewinnen:

$$CH_2 : CH_2 + HBr = CH_3\cdot CH_2Br.$$
$$CH_3\cdot CH_2Br + Ag\cdot OH = CH_3\cdot CH_2\cdot OH + AgBr.$$

— In manchen Fällen lässt sich durch längeres Stehenlassen in der Kälte oder gelindes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure direct eine Wasseranlagerung an die Alkylene ausführen[1]:

$$\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>C = CH_2 + H_2O = \begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>C(OH)-CH_3.$$

3. Aus den Amidoderivaten der Grenzkohlenwasserstoffe (primäre Amine) von gleicher Kohlenstoffzahl durch Kochen der wässrigen Lösung ihrer salpetrigsauren Salze[2]:

$$CH_3(NH_2)\cdot NO\cdot OH = N_2 + H_2O + CH_3\cdot OH.$$

Der Vorgang ist ganz analog der Zersetzung des Ammoniumnitrits in Stickstoff und Wasser.

II. Specielle Bildungsweisen. A. Für primäre Alkohole. 4. Reduction der Aldehyde[3] von gleicher Kohlenstoffzahl mit nascirendem Wasserstoff:

$$C_6H_{13}\cdot COH + H_2 = C_6H_{13}\cdot CH_2(OH).$$

Als Reductionsmittel wird Natriumamalgam angewendet. Für die Reduction der kohlenstoffreicheren, schwer löslichen Aldehyde empfiehlt sich die Anwendung von Eisessig und Zinkstaub[4]; es entstehen dann zunächst die Essigsäureester der Alkohole, welche darauf verseift werden müssen.

---

[1] Butlerow, Ann. **180**, 245. [2] Linnemann, Ann. **144**, 129.
[3] Wurtz, Ann. **123**, 140. [4] Krafft, Ber. **16**, 1715.

Auch durch Reduction von Säureanhydriden[1] entsteht der zugehörige Alkohol unter intermediärer Bildung von Aldehyd, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO \\ CH_3\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O + 2H = CH_3\cdot COH + CH_3\cdot CO\cdot OH;$$

$$CH_3\cdot COH + 2H = CH_3\cdot CH_2\cdot OH.$$

Statt des fertigen Säureanhydrids kann man auch ein Gemisch von Säurechlorid und Säurehydrat anwenden[2], welches das Anhydrid entstehen lässt. Diese Reactionen liefern indess nur schlechte Ausbeuten.

B. Für secundäre Alkohole. 5. Reduction der Ketone von gleicher Kohlenstoffzahl durch Wasser und Natriumamalgam[3]:

$$CH_3{-}CO{-}CH_3 + H_2 = CH_3{-}CH(OH){-}CH_3.$$

6. Aus den Aldehyden entstehen durch Einwirkung von Zinkalkylen und Zersetzung des Additionsproduktes mit Wasser secundäre Alkohole unter Kohlenstoffsynthese:

$$CH_3\cdot COH + Zn(C_2H_5)_2 = CH_3\cdot CH\!<\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ O\cdot Zn\cdot C_2H_5 \end{matrix};$$

$$CH_3\cdot CH\!<\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ O\cdot Zn\cdot C_2H_5 \end{matrix} + H_2O = CH_3\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5 + ZnO + C_2H_6.$$

Die Bildung des in der ersten Phase entstehenden Additionsproduktes erfordert mehrwöchentliches Stehen in der Kälte; die Reaction verläuft bei Anwendung von Zinkmethyl und Zinkäthyl sehr glatt; bei Anwendung von Zinkpropyl wird sie complicirter, da neben der den obigen Gleichungen entsprechenden Wirkung auch eine Reduction des Aldehyds zu dem entsprechenden primären Alkohol stattfindet[4]. — Eine ähnliche Bildungsweise der secundären Alkohole besteht in der Einwirkung von Zinkalkylen (bezw. eines die Zinkalkyle erzeugenden Gemisches von Halogenalkylen mit Zink und etwas Zinknatrium) auf den Ameisensäureester ($H\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$) und Zersetzung des Reactionsproduktes mit Wasser[5]; man kann sich die Reaction in folgenden Phasen verlaufend vorstellen:

$$H\cdot C\!\begin{matrix} /\!\!/ O \\ \backslash O\cdot C_2H_5 \end{matrix} + Zn(C_2H_5)_2 = H\cdot C\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ O\cdot Zn\cdot C_2H_5 \\ O\cdot C_2H_5 \end{matrix};$$

$$C_2H_5\cdot Zn\cdot O\!\!-\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{-}O\cdot C_2H_5 + C_2H_5\cdot Zn\cdot C_2H_5 = C_2H_5\cdot Zn\cdot O\!\!-\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{-}C_2H_5 + Zn\!<\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ O\cdot C_2H_5 \end{matrix};$$

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ O\cdot Zn\cdot C_2H_5 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} + ZnO + C_2H_6.$$

[1] Linnemann, Ann. 148, 249. [2] Linnemann, Ann. 161, 184.
[3] Friedel, Ann. 124, 326.
[4] G. Wagner, Ann. 181, 264. — Ber. 17 c, 314.
[5] G. Wagner u. Saytzeff, Ann. 175, 360.

Wendet man in dieser Reaction ein Gemisch zweier verschiedener Halogenalkyle mit Zink an[1], so treten beide Alkylradicale in das Molecül des sich bildenden Alkohols ein; z. B.:

$$H\cdot C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\cdot C_2H_5\end{matrix} + Zn(C_2H_5)_2 = H\cdot C\begin{matrix}\nearrow C_2H_5 \\ -O\cdot Zn\cdot C_2H_5 \\ \searrow O\cdot C_2H_5\end{matrix};$$

$$\begin{matrix}C_2H_5 \\ C_2H_5\cdot Zn\cdot O \\ H\end{matrix}\!\!>\!C-O\cdot C_2H_5 + CH_3\cdot Zn\cdot CH_3 = \begin{matrix}C_2H_5 \\ C_2H_5\cdot Zn\cdot O \\ H\end{matrix}\!\!>\!C-CH_3 + Zn\begin{matrix}\nearrow CH_3 \\ \searrow O\cdot C_2H_5\end{matrix};$$

$$\begin{matrix}C_2H_5 \\ CH_3\end{matrix}\!>\!C\!\begin{matrix}\nearrow H \\ \searrow O\cdot Zn\cdot C_2H_5\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}C_2H_5 \\ CH_3\end{matrix}\!>\!C\!\begin{matrix}\nearrow H \\ \searrow OH\end{matrix} + ZnO + C_2H_6.$$

7. Aus den mehratomigen Alkoholen kann man stets das einem secundären Alkohol von gleicher Kohlenstoffzahl entsprechende Jodid durch Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure erhalten und letzteres nach Bildungsweise 1) in den Alkohol überführen. So gelangt man vom

$$\text{Glycerin}\ \begin{matrix}CH_2(OH) \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_2(OH)\end{matrix}\ \text{über}\ \begin{matrix}CH_3 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH_3\end{matrix}\ \text{zum secund. Propylalkohol}\ \begin{matrix}CH_3 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_3\end{matrix},$$

$$\text{vom Erythrit}\ \begin{matrix}CH_2(OH) \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_2(OH)\end{matrix}\ \text{über}\ \begin{matrix}CH_3 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3\end{matrix}\ \text{zum secund. Butylalkohol}\ \begin{matrix}CH_3 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3\end{matrix}.$$

C. Für tertiäre Alkohole. 8. Die Einwirkung der Zinkalkyle (2 Mol.) auf Säurechloride (1 Mol.) führt nach Zersetzung des Reactionsproduktes mit Wasser zur Entstehung von tertiären Alkoholen (Butlerow[2]). Die Wirkung des Zinkalkyls besteht wieder zunächst in einer Addition:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow Cl\end{matrix} + Zn(CH_3)_2 = CH_3-C\begin{matrix}\nearrow CH_3 \\ -O\cdot Zn\cdot CH_3 \\ \searrow Cl\end{matrix};$$

die Zersetzung dieses Additionsproduktes mit Wasser würde ein Keton liefern (s. Kap. 11); bei längerer Einwirkung des Zinkalkyls erfolgt nun aber ein Austausch des Halogenatoms gegen eine Alkylgruppe:

$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow CH_3 \\ -O\cdot Zn\cdot CH_3 \\ \searrow Cl\end{matrix} + Zn(CH_3)_2 = CH_3-C\begin{matrix}\nearrow CH_3 \\ -O\cdot Zn\cdot CH_3 \\ \searrow CH_3\end{matrix} + ZnCl(CH_3),$$

---

[1] Kanonnikoff u. Saytzeff, Ann. **175**, 374.

[2] Zeitschr. Chem. **1864**, 385; **1865**, 614.

und jetzt entsteht bei der Zersetzung mit Wasser ein tertiärer Alkohol:

$$CH_3{-}C\begin{cases}CH_3\\ O\cdot Zn\cdot CH_3\\ CH_3\end{cases} + H_2O = CH_3{-}C\begin{cases}CH_3\\ OH\\ CH_3\end{cases} + ZnO + CH_4.$$

Zur Vollziehung der ersten energisch verlaufenden Reactionsphase lässt man das Säurechlorid unter starker Abkühlung zu dem Zinkalkyl zutropfen; die zweite Phase bedarf zu ihrer Vollendung mehrwöchentlichen Stehens bei Zimmertemperatur. — Durch Anwendung verschiedener Zinkalkyle in den beiden Reactionsphasen kann man Carbinole mit zwei oder drei verschiedenen Alkylradicalen erhalten[1]. — Auch hier verläuft die Reaction nur bei Anwendung von Zinkmethyl und Zinkäthyl normal (vgl. S. 145); bei der Einwirkung von Zinkpropyl erhält man unter Abspaltung von Propylen secundäre Alkohole[2].

Tertiäre Alkohole können ferner durch die Einwirkung von Zinkmethyl oder Zinkäthyl (nicht Zinkpropyl etc.) auf solche Ketone erhalten werden, welche keine Methylgruppen im Zusammenhang mit der Carbonylgruppe enthalten[3]. Lässt man z. B. ein Gemisch von Dipropylketon $C_3H_7\cdot CO\cdot C_3H_7$ mit Jodäthyl und Zink einige Tage stehen und erwärmt dann zur Beendigung der Einwirkung gelinde auf dem Wasserbade, so erhält man bei der Zersetzung des Reactionsproduktes mit Wasser das Aethyldipropylcarbinol:

$$\begin{matrix}C_3H_7\\ C_3H_7\end{matrix}\!\!>CO + 2C_2H_5J + Zn_2 = ZnJ_2 + \begin{matrix}C_3H_7\\ C_3H_7\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}C_2H_5\\ O\cdot Zn\cdot C_2H_5\end{matrix};$$

$$\begin{matrix}C_3H_7\\ C_3H_7\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}C_2H_5\\ O\cdot Zn\cdot C_2H_5\end{matrix} + H_2O = ZnO + C_2H_6 + \begin{matrix}C_3H_7\\ C_3H_7\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}C_2H_5\\ OH\end{matrix}.$$

Neben den tertiären Alkoholen bilden sich Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe von gleicher Kohlenstoffzahl.

Im Vorstehenden sind die Reactionen geschildert, durch welche Grenzalkohole aus Verbindungen anderer Körperklassen erhalten werden können. Diese Reactionen geben aber gleichzeitig die Möglichkeit, verschiedene Alkohole in einander umzuwandeln. So lassen sich auf Grund der Bildungsweise 2) (aus den Alkylenen) primäre Alkohole in secundäre bezw. tertiäre ihnen isomere Alkohole überführen; denn aus den primären Alkoholen werden durch Wasserabspaltung Alkylene erhalten (vgl. S. 152):

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2(OH){-}H_2O = CH_3\cdot CH:CH_2,$$

und diese Alkylene liefern nun bei der Wasseranlagerung nicht wieder den primären Alkohol zurück, sondern einen secundären oder tertiären; z. B.:

$$\begin{matrix}CH_2(OH)\\ |\\ CH_2\\ |\\ CH_3\\ \text{prim. Propylalk.}\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH\\ |\\ CH_3\\ \text{Propylen}\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\ |\\ CH(OH)\\ |\\ CH_3\\ \text{secund. Propylalk.}\end{matrix};$$

[1] Pawlow, Ann. **188**, 122. [2] Markownikow, Ber. **16**, 2284.

[3] Saytzeff mit Tschebotareff, Gortaloff, Barataeff, Ustinoff, J. pr. [2] **33**, 193; **34**, 463; Sokoloff, J. pr. [2] **39**, 430.

$$\underset{\text{prim. Isobutylalk.}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CH_2(OH)\\H\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Isobutylen}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH_2} \longrightarrow \underset{\text{tert. Isobutylalkohol.}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}}.$$

— Eine andere Reactionsfolge gestattet die Umwandlung jedes Alkohols in einen primären Alkohol der nächsthöheren Reihe; man hat zu diesem Zweck an Stelle der Hydroxylgruppe des Alkohols zunächst die Cyangruppe einzuführen (vgl. Kap. 8), aus dem Cyanid die Carbonsäure darzustellen (vgl. Kap. 9) und diese nach Bildungsweise 4) durch die Zwischenstufe des Aldehyds in den entsprechenden Alkohol zu verwandeln:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_nH_{2n+1}\cdot(OH)} \longrightarrow \underset{\text{Cyanid}}{C_nH_{2n+1}\cdot CN} \longrightarrow \underset{\text{Carbonsäure}}{C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot OH}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Aldehyd}}{C_nH_{2n+1}\cdot COH} \longrightarrow \underset{\text{Alkohol.}}{C_nH_{2n+1}\cdot CH_2(OH).}$$

Durch fortgesetzte Anwendung dieser Reactionen könnte man vom Methylalkohol ausgehend auf synthetischem Wege die ganze Reihe der normalen primären Alkohole aufbauen; ein solcher Aufbau ist thatsächlich bis zum normalen primären Hexylalkohol ausgeführt worden[1]. — Auch das entgegengesetzte Problem — der Abbau eines Alkohols zu einem solchen der nächstniedrigen Reihe — ist durch eine Combination von Reactionen lösbar, wenn man von einem primären Alkohol ausgeht; man oxydirt denselben zu der entsprechenden Carbonsäure und verwandelt diese in ihr Amid; aus den Säureamiden kann man nun durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung das Amin der nächstniedrigen Reihe (s. Kap. 5) und aus letzterem nach Bildungsweise 3) den Alkohol gewinnen:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_nH_{2n+1}\cdot CH_2(OH)} \longrightarrow \underset{\text{Carbonsäure}}{C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot OH} \longrightarrow \underset{\text{Säureamid}}{C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot NH_2}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Amin}}{C_nH_{2n+1}\cdot(NH_2)} \longrightarrow \underset{\text{Alkohol.}}{C_nH_{2n+1}\cdot(OH).}$$

Allgemeine Charakteristik der Grenzalkohole.

Die Alkohole sind neutral reagirende, farblose Verbindungen; die niederen Glieder der Reihe sind mit Wasser mischbare, leicht bewegliche Flüssigkeiten von charakteristischem Geruch und brennendem Geschmack. Aus ihren wässerigen Lösungen können sie durch leicht lösliche Salze (am besten Pottasche) abgeschieden werden. Die Löslichkeit in Wasser nimmt mit wachsendem Kohlenstoffgehalt rasch ab; während der primäre Propylalkohol noch in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar ist, erfordert der primäre normale Butylalkohol schon 12 Theile Wasser zur Lösung. Die Alkohole von der 4. bis zur 11. Reihe sind

[1] s. Lieben u. Rossi, Ann. **158**, 177; **159**, 70. — Rossi, Ann. **159**, 79. — Lieben u. Janeczek, Ann. **187**, 126.

demnach ölige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten. Dann folgen Verbindungen, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest sind und aus Aethylalkohol oder Aether krystallisirt erhalten werden können. Die höchsten Glieder sind geschmack- und geruchlos. Durch den Eintritt der Hydroxylgruppe in den Grenzkohlenwasserstoff ist die Flüchtigkeit erheblich vermindert; die Alkohole sieden stets beträchtlich höher, als ihre Stammkohlenwasserstoffe. Von der 16. Reihe ab können sie nur noch im Vacuum unzersetzt destillirt werden. Die folgende Tabelle Nr. 3 giebt einige Eigenschaften der normalen primären Alkohole, soweit dieselben bekannt sind, wieder:

Tabelle Nr. 3. Normal-primäre Alkohole[1].

	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Specifisches Gewicht.
$CH_3(OH)$	—	66°	0·812 (bei 0° (bez. auf Wasser von 0°))
$C_2H_5(OH)$	—130° [2]	78°	0·806
$C_3H_7(OH)$	—	97°	0·817
$C_4H_9(OH)$	—	117°	0·823
$C_5H_{11}(OH)$	—	138°	0·829
$C_6H_{13}(OH)$	—	157°	0·833
$C_7H_{15}(OH)$	—	176°	0·836
$C_8H_{17}(OH)$	—	195°	0·839
$C_9H_{19}(OH)$	—5°	213°	0·842
$C_{10}H_{21}(OH)$	+7°	231°	0·839 (beim Schmelzpunkt (bez. auf Wasser von 4°))
—	—	—	—
$C_{12}H_{25}(OH)$	24°	143° (bei 15 mm Druck)	0·831
—	—	—	—
$C_{14}H_{29}(OH)$	38°	167°	0·824
—	—	—	—
$C_{16}H_{33}(OH)$	50°	190°	0·818
—	—	—	—
$C_{18}H_{37}(OH)$	59°	211°	0·813

Es ist daraus ersichtlich, dass die Siedepunkts-Differenz zweier aufeinander folgender Alkohole bis zur 10. Reihe eine ziemlich gleichbleibende ist (18—22°). Ueber die Aenderung der physikalischen Eigenschaften durch verschiedene Structur bei gleicher Kohlenstoffzahl giebt die Tabelle Nr. 4 auf S. 150 Aufschluss; sie umfasst die in der 3. bis 5. Reihe bekannten isomeren Alkohole und enthält in Columne I die Siedepunkte, in II das specifische Gewicht bei 20° bezogen auf Wasser von 4° (d^{20}_4), in III den Brechungsindex (μ_a) und in IV den Capillaritätscoefficienten (a^2) beim Siedepunkt. Die Columne I zeigt, dass unter den

[1] Zander, Ann. **224**, 85. — Krafft, Ber. **16**, 1714; **19**, 2221; **23**, 2360. — Weitere Literaturangaben vgl. bei der speciellen Besprechung der einzelnen Alkohole S. 154—169.

[2] Wroblewsky u. Olszewsky, Monatsh. **4**, 338.

isomeren Alkoholen stets der primäre normale den höchsten Siedepunkt besitzt, dass der Siedepunkt sowohl mit grösserer Verzweigung der Kohlenstoffkette als auch mit dem Hineinrücken der Hydroxylgruppe von dem Ende der Kohlenstoffkette nach der Mitte sinkt. Aus den Columnen II, III und IV lässt sich für die betreffenden Constanten, soweit sie eben bekannt sind, derselbe Schluss ziehen. Die Verbindung mit höherem Siedepunkte besitzt auch die grössere Dichte, grösseren Brechungsindex und grössere Capillarerhebung. Eine solche Proportionalität dieser Constanten findet sich auch bei den meisten anderen Verbindungsgruppen der Fettreihe wieder[1].

Tabelle Nr. 4. Die isomeren Alkohole der 3. bis 5. Reihe[2].

		I.	II.	III.	IV.
C_3H_8O Propylalkohole:					
1. Primärer	$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$	97°	0·804	1·3835	4·718
2. Secundärer	$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$	81°	0·789	1·3757	4·592
$C_4H_{10}O$ Butylalkohole:					
1. Norm. prim.	$C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$	117°	0·810	1·3971	—
2. Norm. secund.	$C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_3$	100°	—	—	—
3. Prim. Isobutylalk.	$(CH_3)_2CH\cdot CH_2(OH)$	107°	0·806	1·3940	4·416
4. Tertiärer	$(CH_3)_3C(OH)\cdot CH_3$	83°	0·786	1·3857	—
$C_5H_{12}O$ Amylalkohole:					
1. Norm. prim.	$C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$	138°	0·815	—	—
2. Isobutylcarbinol	$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$	131°	0·810	1·4051	4·289
3. Secundärbutylcarbinol	$CH_3\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2(OH)$	128°	—	—	—
4. Methylpropylcarbinol	$C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$	119°	—	—	—
5. Methylisopropylcarbinol	$(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3$	112·5°	—	—	—
6. Diäthylcarbinol	$C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$	117°	—	—	—
7. Dimethyläthylcarbinol	$(CH_3)_2C(OH)\cdot C_2H_5$	102°	—	—	4·283

Die tertiären Alkohole, welche unter ihren Isomeren den niedrigsten Siedepunkt besitzen, zeigen im Gegensatze hierzu den höchsten Schmelzpunkt. Von den vier Butylalkoholen ist bisher nur der tertiäre fest erhalten worden; er schmilzt bei +25°. Von den 7 Amylalkoholen erstarrt der tertiäre ebenfalls am leichtesten (bei —12°), während das Isobutylcarbinol[3] erst bei —134° fest wird. Auf den Schmelzpunkt wirkt wesentlich erhöhend die Anhäufung von Methylgruppen im Molecül (vgl. Pentamethyläthol, S. 167).

Das chemische Verhalten der Alkohole wird hauptsächlich durch die Reactionsfähigkeit der Hydroxylgruppe beeinflusst; das an

[1] Vgl. Brühl, Ann. **203**, 276. — R. Schiff, Ann. **223**, 89.

[2] Brühl, Ann. **203**, 1. 255. 363. — R. Schiff, Ann. **223**, 70. — Weitere Literaturangaben vgl. bei der Besprechung der einzelnen Alkohole S. 160—166.

[3] Olszewski, Monatsh. **5**, 128.

Sauerstoff gebundene Wasserstoffatom ist, wie schon öfter hervorgehoben wurde, mannigfachen Austausches fähig. Die Alkalimetalle wirken unter Wasserstoffentwickelung ein:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot H + Na = C_2H_5 \cdot O \cdot Na + H,$$

und es entstehen so die Alkoholate, welche indess schon von Wasser wieder in die Alkohole und Alkalien zerlegt werden:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot Na + H_2O = C_2H_5 \cdot O \cdot H + NaOH$$

und daher keine echten Salze sind. — Bei der Einwirkung von Sauerstoffsäuren tritt das Wasserstoffatom mit der Hydroxylgruppe des Säuremolecüls als Wasser aus, an seine Stelle tritt das Säureradical, und es bilden sich die Ester der Alkohole:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot H + OH \cdot NO_2 = H_2O + C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2\text{: Salpetersäureester,}$$

$$C_2H_5 \cdot O \cdot H + OH \cdot C_2H_3O = H_2O + C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_3O\text{: Essigsäureester.}$$

Dieselben Verbindungen entstehen unter Austritt von Chlorwasserstoff und heftiger Reaction bei der Einwirkung von Säurechloriden:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot H + Cl\,C_2H_3O = HCl + C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_3O.$$

Die Halogenverbindungen des Phosphors bewirken die Substitution der Hydroxylgruppe durch ein Halogenatom:

$$C_2H_5 \cdot OH + PCl_5 = C_2H_5 \cdot Cl + HCl + POCl_3,$$
$$3\,C_2H_5 \cdot OH + PBr_3 = 3\,C_2H_5 \cdot Br + P(OH)_3;$$

die in dieser Reaction entstehenden Halogenalkyle bilden sich auch beim Erhitzen der Alkohole mit concentrirten Halogenwasserstoffsäuren:

$$C_2H_5 \cdot OH + HCl = C_2H_5 \cdot Cl + H_2O,$$
$$C_2H_5 \cdot OH + HJ = C_2H_5 \cdot J + H_2O.$$

Die Berechtigung der schon von der Typentheorie (s. S. 55) eingeführten Auffassungsweise der Alkohole als „einfach alkylirtes Wasser", $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\H\end{matrix}\right\rangle O$, wird durch einige der eben behandelten Reactionen besonders ersichtlich. Denn in der That ist ja der Reactionsverlauf mit den Alkalimetallen, den Säurechloriden und den Halogenverbindungen des Phosphors ganz analog bei der Anwendung von Wasser:

$$H_2O + Na = H \cdot O \cdot Na + H$$
$$H_2O + Cl \cdot C_2H_3O = HCl + HO \cdot C_2H_3O$$
$$H_2O + PCl_5 = HCl + HCl + POCl_3$$
$$3H_2O + PBr_3 = 3HBr + P(OH)_3.$$

In dem einen Falle entstehen die Wasserstoffverbindungen:

$H \cdot O \cdot Na$
$H \cdot O \cdot C_2H_3O$,
$H \cdot Cl$
$H \cdot Br$

im anderen die Alkylverbindungen:

$C_2H_5 \cdot O \cdot Na$
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_3O$.
$C_2H_5 \cdot Cl$
$C_2H_5 \cdot Br$

Die nahen Beziehungen zwischen dem Wasser und den Alkoholen treten auch in dem Umstand hervor, dass die Alkohole — ebenso wie das Wasser — mit Salzen zu krystallisirten Verbindungen zusammentreten können. Solche „Krystallalkohol" enthaltenden Verbindungen bilden sich z. B. mit Chlorcalcium ($CaCl_2 + 4CH_4O$; $CaCl_2 + 4C_2H_6O$); Chlorcalcium darf daher nicht als Entwässerungsmittel für Alkohole benutzt werden.

Die Hydroxylgruppe der Alkohole kann auch gegen Ammoniakreste ausgetauscht werden; erhitzt man die Alkohole längere Zeit mit Chlorzinkammoniak auf 250—260°, so bilden sich primäre, secundäre und tertiäre Amine[1]:

$$C_4H_9\cdot OH + NH_3 = H_2O + C_4H_9\cdot NH_2,$$
$$2C_4H_9\cdot OH + NH_3 = 2H_2O + (C_4H_9)_2NH,$$
$$3C_4H_9\cdot OH + NH_3 = 3H_2O + (C_4H_9)_3N.$$

Unter der Einwirkung von wasserentziehenden Agentien (warme conc. Schwefelsäure, Chlorzink) tritt die Hydroxylgruppe mit einem am benachbarten Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatom als Wasser aus, und es bilden sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} (Alkylene):

$$CH_3\cdot CH_2\cdot OH - H_2O = CH_2:CH_2,$$
$$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2(OH) - H_2O = CH_3\cdot CH:CH_2;$$

diese Wasserabspaltung tritt bei den secundären und tertiären Alkoholen leichter als bei den primären ein. Bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf primäre Alkohole ist der Process nicht als einfache Wasserabspaltung anzusehen, sondern verläuft unter intermediärer Bildung der Alkylschwefelsäuren (vgl. Kap. 13).

Von Oxydationsmitteln werden die Alkohole sehr leicht angegriffen. Die Oxydationsprodukte sind bei den drei Alkoholklassen ganz verschiedener Natur. Das Oxydationsmittel richtet seine Wirksamkeit zunächst meist auf dasjenige Kohlenstoffatom, welches schon im Molecül des Alkohols mit Sauerstoff verbunden war. Aus einem primären Alkohol $C_nH_{2n+1}\cdot CH_2(OH)$ wird daher, indem der Rest C_nH_{2n+1} unverändert bleibt, zunächst der Aldehyd:

$$C_nH_{2n+1}\cdot CH_2\cdot OH + O = H_2O + C_nH_{2n+1}\cdot COH$$

und dann die einwerthige Carbonsäure von gleicher Kohlenstoffzahl:

$$C_nH_{2n+1}\cdot COH + O = C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot OH.$$

(Daneben entstehen Zwischenprodukte der Oxydation: Säureester, Acetale, s. Kap. 9.)

Aus einem secundären Alkohol $\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_mH_{2m+1}\end{matrix}\!\!>\!CH(OH)$ dagegen entsteht zunächst zwar ein Keton von gleicher Kohlenstoffzahl:

$$\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_mH_{2m+1}\end{matrix}\!\!>\!CH(OH) + O = H_2O + \begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_mH_{2m+1}\end{matrix}\!\!>\!CO;$$

[1] Merz u. Gasiorowski, Ber. 17, 623.

allein die weitere Einwirkung des Oxydationsmittels, welches nun aus der beiderseits an Kohlenstoff gebundenen Carbonylgruppe $= CO$ die Carboxylgruppe $- CO\cdot OH$ zu bilden strebt, muss zu einer Spaltung des Molecüls führen; es können sich in diesem Falle nur solche einwerthige Carbonsäuren ($C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot OH$ oder $C_mH_{2m+1}\cdot CO\cdot OH$) bilden, welche weniger Kohlenstoffatome als die Ausgangssubstanz enthalten.

Bei den tertiären Alkoholen $\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_mH_{2m+1} \\ C_oH_{2o+1} \end{matrix} \rangle C(OH)$ endlich bewirkt die Oxydation, wenn sie sich auf das mit Hydroxyl beladene Kohlenstoffatom richtet, sofort einen Zerfall der Kohlenstoffkette; ein Keton (z. B. $\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_mH_{2m+1} \end{matrix} \rangle CO$) kann nur nach Loslösung eines Alkylrestes, eine einwerthige Carbonsäure erst nach Loslösung zweier Alkylreste entstehen.

Primäre Alkohole also können durch Oxydation in Aldehyde und einwerthige Säuren von gleicher Kohlenstoffzahl, secundäre zunächst in Ketone von gleicher und dann in einwerthige Säuren von niederer Kohlenstoffzahl übergeführt werden; aus tertiären Alkoholen können nur Ketone und einwerthige Carbonsäuren von niederer Kohlenstoffzahl hervorgehen. Dieser Unterschied ist von grosser Wichtigkeit für die Diagnose der Zugehörigkeit eines Alkohols zu einer der drei Klassen; er wurde bereits zur Ableitung der Constitution der beiden Propylalkohole (s. S. 70) benutzt.

Carbonsäuren, welche mehr als zwei Sauerstoffatome enthalten, könnten sich indess auch unter Wahrung des gesammten Kohlenstoffgehalts aus secundären und tertiären Alkoholen bilden, z. B. aus $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH(OH)$ unter intermediärer Bildung von $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CO$ die Säure $\begin{matrix} CH_3 \\ CO\cdot OH \end{matrix} \rangle CO$ (vgl. Kapitel 11 über die Oxydation der Ketone). — Als eine Anomalie sei die Bildung von Isobuttersäure $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} CO_2H \\ H \end{matrix}$ bei der Oxydation des tertiären Butylalkohols $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}$ erwähnt[1]; sie ist wohl dadurch zu erklären, dass zunächst durch Wasserabspaltung das Isobutylen $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C = CH_2$ entsteht, aus welchem sich nun durch Wasseranlagerung der primäre Alkohol $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} CH_2(OH) \\ H \end{matrix}$ bilden kann, dessen normales Oxydationsprodukt die Isobuttersäure ist. Es bildet sich übrigens nur sehr wenig Isobuttersäure, die Hauptprodukte der Oxydation sind der obigen Regel entsprechend Aceton $CH_3\cdot CO\cdot CH_3$ und Essigsäure $CH_3\cdot CO\cdot OH$.

[1] Butlerow, Ztschr. Chem. 1871, 484. Vgl. auch Ann. 189, 73.

Auch in anderen Beziehungen sind wesentliche Unterschiede zwischen den drei Klassen beobachtet worden. Während sich z. B. die primären und secundären Alkohole beim Kochen mit Bariumoxyd zu Alkoholaten vereinigen ($Ba(O \cdot C_nH_{2n+1})_2$), liefern die tertiären Alkohole hierbei keine Bariumalkoholate[1]. — Primäre Alkohole werden am raschesten, tertiäre Alkohole am langsamsten bei der Einwirkung von Säuren in Ester (wie $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$) übergeführt; erhitzt man einen Alkohol mit der äquivalenten Menge Essigsäure eine Stunde auf 150°—155° und titrirt hierauf die unveränderte Essigsäure zurück, so findet man, dass von primären Alkoholen 46—47% (nur der Methylalkohol macht eine Ausnahme, s. S. 155), von secundären 17—26%, von tertiären aber nur 1—2% „esterificirt" sind[2] (vgl. Kap. 10). — In den niederen Reihen kann man auch durch Farbenreactionen die drei Klassen von einander unterscheiden; man führt die Alkohole durch Vermittelung der Halogenalkyle in die entsprechenden Nitroverbindungen über:

$$C_nH_{2n+1} \cdot (OH) \longrightarrow C_nH_{2n+1} \cdot J \longrightarrow C_nH_{2n+1} \cdot NO_2$$

und untersucht das Verhalten der letzteren gegen salpetrige Säure, wobei, wie später (Kap. 5) näher ausgeführt werden wird, die primären und secundären Nitroverbindungen charakteristische und andersartige Farbenerscheinungen, die tertiären dagegen keine Färbung liefern.

Die einzelnen Glieder der Reihe.

Der **Methylalkohol** $CH_3 \cdot OH$ führt auch den Namen Holzgeist, da er sich unter den Produkten der trockenen Destillation des Holzes in reichlicher Menge befindet. Unter diesen wurde er zuerst 1661 von Boyle beobachtet; gegenwärtig wird er in erheblichen Mengen theils bei der Destillation von Holz, theils aus der Rübenmelassenschlempe gewonnen (s. S. 169). Synthetisch kann er aus dem Grubengas unter Benutzung der Reactionen:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl; \quad CH_3 \cdot Cl + H \cdot OH = CH_3 \cdot OH + HCl$$

erhalten werden.

Zur Darstellung von absolut reinem Methylalkohol aus dem käuflichen Produkt bindet man zunächst den Alkohol in Form eines Esters an eine organische Säure und spaltet ihn dann aus dem Ester wieder durch Verseifung ab. Man löst z. B. bei 100° entwässerte Oxalsäure in siedendem Holzgeist; beim Erkalten krystallisirt der Oxalsäuremethylester $\begin{matrix} CO \cdot O \cdot CH_3 \\ | \\ CO \cdot O \cdot CH_3 \end{matrix}$, welcher nun durch Kochen mit Wasser oder Ammoniak wieder in Oxalsäure und reinen Methylalkohol zerlegt wird[3]; letzterer wird durch Rectification über Pottasche oder Kalk entwässert. Statt des Oxalsäure-

[1] Menschutkin, Ann. **197**, 204.
[2] Menschutkin, Ann. **195**, 334 u. **197**, 193.
[3] Wöhler, Ann. **81**, 376. — Erlenmeyer, Jb. **1874**, 572.

esters kann man sich auch des Benzoësäureesters[1,2] oder Ameisensäureesters[2] zur Reinigung bedienen. S. ferner die Angaben von Regnauld und Villejean[3].

Der Methylalkohol brennt mit blassblauer, nicht leuchtender Flamme; er mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss; bei der Mischung tritt Contraction ungefähr in demselben Mass wie beim Aethylalkohol (s. S. 157) ein. Er wirkt berauschend, in concentrirtem Zustand giftig.

In seinen Umsetzungen zeigt er ganz das Bild eines primären Alkohols (S. 151—152). Durch seine Stellung als erstes Glied der Reihe wird indessen in einigen Fällen ein besonderes Verhalten bedingt. So kann die bei seinen Homologen zur Bildung eines Alkylens führende Abspaltung von Wasser durch Austritt der Hydroxylgruppe mit einem Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffatoms (vgl. S. 152) hier selbstverständlich nicht eintreten, da eben nur ein Kohlenstoffatom im Molecül vorhanden ist. Die Einwirkung von warmer concentrirter Schwefelsäure lässt daher — je nach den Bedingungen — Dimethyläther $CH_3 \cdot O \cdot CH_3$ oder Schwefelsäuremethylester $SO_2(O \cdot CH_3)_2$ entstehen[4]; Erhitzen mit Chlorzink liefert neben geringen Mengen von Dimethyläther und Hexamethylbenzol der Hauptsache nach gasförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe[5]. — Da ferner der Methylalkohol der einzige Alkohol ist, welcher an das mit der Hydroxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom noch drei Wasserstoffatome gekettet enthält, so kann er im Gegensatz zu seinen Homologen durch Sauerstoffzuführung zu diesem Kohlenstoffatom drei Oxydationsprodukte von gleicher Kohlenstoffzahl liefern:

$$C\begin{matrix}OH\\H\\H\\H\end{matrix} \longrightarrow \underbrace{C\begin{matrix}OH\\OH\\H\\H\end{matrix}}_{\substack{= H_2O + CH_2O\\ \text{(Formaldehyd)}}} \longrightarrow \underbrace{C\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\H\end{matrix}}_{\substack{= H_2O + H\cdot CO\cdot OH\\ \text{(Ameisensäure)}}} \longrightarrow \underbrace{C\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}}_{\substack{= 2H_2O + CO_2.\\ \text{(Kohlensäure)}}}$$

Unter allen Alkoholen besitzt der Methylalkohol die grösste Fähigkeit zur Esterbildung; beim Erhitzen mit der äquivalenten Menge Essigsäure auf 150—155° werden in der ersten Stunde 56 % esterificirt, von seinen primären Homologen dagegen nur 46—47 % (s. S. 154)[6].

Bemerkenswerth ist endlich der Zerfall des Methylalkohols in Kohlenoxyd und Wasserstoff:

$$CH_4O = CO + 2H_2$$

beim Ueberleiten über erwärmten Zinkstaub[7].

Aethylalkohol: C_2H_6O (Methylcarbinol: $CH_3 \cdot CH_2(OH)$, Weingeist, auch Alkohol schlechthin genannt). Die culturelle Wichtigkeit dieser Verbindung ist zu bekannt, als dass es nöthig wäre, sie hier noch besonders hervorzuheben. Die enormen Quantitäten, in welchen der Aethyl-

---

[1] Carius, Ann. **110**, 210. [2] Krämer u. Grodsky, Ber. **7**, 1494 u. **9**, 1928.
[3] Compt. rend. **99**, 82. [4] Dumas u. Péligot, Ann. **15**, 12 u. 22.
[5] Le Bel u. Greene, Jb. **1878**, 388. [6] Menschutkin, Ann. **195**, 356.
[7] Jahn, Ber. **13**, 983.

alkohol durch menschliche Gewerbethätigkeit erzeugt wird, um in verschiedenartigster Weise in das tägliche Leben einzugreifen, verdanken ihre Entstehung einem Gährungsprocesse von Zuckerarten, welcher der Hauptsache nach einen Zerfall derselben in Kohlensäure und Aethylalkohol bewirkt, z. B.:

$$C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + 2C_2H_6O.$$

Seit den ältesten Zeiten schon ist dieser Process zur Herstellung geistiger Getränke benutzt worden. Die Abscheidung wasserhaltigen Alkohols aus dem Gährungsgemisch durch Destillation und die theilweise Entwässerung des Alkohols gelang im Mittelalter; wasserfreien Alkohol stellte zuerst LOWITZ 1796 dar; die Zusammensetzung des Alkohols stellte SAUSSURE 1808 fest. Der Verlauf jenes Gährungsprocesses und seine technische Ausbeutung wird später (s. S. 172—178) eingehender besprochen. Hier sei nur darauf hingewiesen, dass sich auf der Erdoberfläche bei der Zersetzung der organischen Materien auch oft ohne menschliches Zuthun die Bedingungen der Alkoholentstehung durch Gährung einstellen werden. Aus diesem Grunde wohl findet sich Alkohol — freilich in minimalen und nur nach geeigneter Concentration durch äusserst scharfe Reactionen (vgl. S. 159) nachweisbaren Mengen — im Erdboden, in allen Wässern und in der Atmosphäre. Nur in sehr reinen Quellwässern konnte kein Alkohol nachgewiesen werden, Regenwasser enthält ungefähr ein Millionstel, Schnee etwas mehr Alkohol (MUNTZ)[1]. Erwähnt sei ferner das Vorkommen von Alkohol im Harn der Diabetiker[2] und kleiner Mengen desselben im Steinkohlentheer[3].

Der Aethylalkohol kann nach den allgemeinen Bildungsweisen 1—4) erhalten werden. Ein Weg zu seiner Synthese aus den Elementen ist schon S. 131 angegeben worden. Ein anderer Weg nimmt seinen Ausgangspunkt vom Acetylen C_2H_2, das durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff erhalten wird, und führt über das durch Wasserstoffaddition daraus erhältliche Aethylen C_2H_4 nach Bildungsweise 2) zum Alkohol (FARADAY, BERTHELOT, DE WILDE):

$$\begin{matrix} CH \\ \vdots \\ CH \end{matrix} \dashrightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2O\cdot SO_3H \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2(OH) \\ | \\ CH_3 \end{matrix}.$$

Auch der stärkste Alkohol des Handels ist nicht ganz wasserfrei; er enthält noch 0·5—2 % Wasser. Um vollständig wasserfreien (absoluten) Alkohol herzustellen, kocht man den käuflichen absoluten Alkohol am Rückflusskühler eine Stunde lang mit so viel gebranntem Kalk (in mässig grossen Stücken), dass der Kalk nicht ganz von dem Alkohol bedeckt ist, und destillirt dann aus dem Wasserbade ab[4]. Setzt man hierbei etwas wasserfreien Aetzbaryt zu, so erkennt man den Punkt, wo vollständige Entwässerung erreicht ist, an der Gelbfärbung des Alkohols,

[1] Compt. rend. **92**, 499.
[2] MARKOWNIKOW, Ann. **182**, 362.
[3] WITT, Ber. **10**, 2227.
[4] ERLENMEYER, Ann. **160**, 249.

da sich Aetzbaryt erst in ganz absolutem Alkohol unter Bildung von Bariumalkoholat mit gelber Farbe löst[1]. Zur Entfernung der letzten Wasserspuren eignet sich beim Aethylalkohol sowohl wie bei anderen Alkoholen vortrefflich die wiederholte Destillation über kleinen Mengen metallischen Natriums[2]. Um Alkohol auf einen Wassergehalt zu prüfen, benutzt man das wasserfreie Kupfersulfat; dasselbe behält beim Schütteln mit wasserfreiem Alkohol seine weisse Farbe, während es sich mit wasserhaltigem Alkohol blau färbt. Sehr empfindlich ist auch die Prüfung mit einer Lösung von flüssigem Paraffin in absolutem Alkohol oder wasserfreiem Chloroform; fügt man zu derselben einige Tropfen eines wasserhaltigen Alkohols, so findet sofort Trübung statt[3].

Der Alkohol ist eine leicht entzündliche, mit blassblauer nicht leuchtender Flamme verbrennende, wasserhelle Flüssigkeit. Er wirkt berauschend, in concentrirtem Zustand als tödtliches Gift. Er ist ein Lösungsmittel für viele organische und auch manche anorganische Verbindungen (Fette, Oele, Harze, Alkalien). Er ist sehr hygroskopisch und mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss unter Contraction und geringer Wärmeentwicklung; das Maximum der Contraction (3—4 %) tritt ein, wenn auf 1 Mol. Alkohol annähernd 3 Mol. Wasser kommen[4]; 52 Vol. Alkohol + 48 Vol. Wasser geben bei 20° statt 100 nur 96·3 Vol. Mischung. Die Tabelle Nr. 5 (S. 158) zeigt das specifische Gewicht[4] von Mischungen zwischen Alkohol und Wasser bei verschiedenen Temperaturen, bezogen auf Wasser von 4°.

Der Bestimmung des specifischen Gewichts mit Hülfe des Aräometers bedient man sich im Handel allgemein, um den Alkoholgehalt von wässerigem Alkohol zu ermitteln[5]. Im Handel wurde der Alkoholgehalt bisher allgemein nicht nach Gewichtsprocenten, sondern nach Volumprocenten angegeben. Zur Bestimmung dienen die „Alkoholometer“ von TRALLES: Aräometer, deren Scala nicht das specifische Gewicht, sondern direct den Alkoholgehalt in Volumprocenten angiebt; in ihnen ist ein Thermometer angebracht, damit man die Temperatur bei der Messung erfährt und die Angabe des Alkoholometers nach besonderen für diesen Zweck berechneten Tabellen auf die Normaltemperatur von $15^5/_9$ °C. reduciren, aus der direct abgelesenen „scheinbaren Stärke“ die „wahre Stärke“ berechnen kann. Die Alkoholometer müssen geaicht sein. Neuerdings werden von den deutschen Behörden Gewichtsalkoholometer[6] eingeführt, welche den Alkoholgehalt in Gewichtsprocenten der Mischung bei der Normaltemperatur von 15° C. angeben.

---

[1] MENDELEJEFF, Pogg. **138**, 246. [2] LIEBEN, Ann. **158**, 151.
[3] CRISMER, Ber. **17**, 649.
[4] MENDELEJEFF, Ztschr. Chem. **1865**, 257. — Pogg. **138**, 103, 230.
[5] Ausführliche Angaben über „Alkoholometrie“, sowie die dabei zu benutzenden Tabellen finden sich in STOHMANN-KERL, Technische Chemie (Braunschweig 1888) Bd. I, S. 639—702; vgl. auch OST, Techn. Chemie (Berlin 1890) S. 439.
[6] Vgl. F. FISCHER's Jahresber. d. chem. Technologie 1889, S. 1096 ff.

Tabelle Nr. 5.

Gewichts-Proc. des Alkohols.	0°	10°	20°	30°
5	0·99135	0·99113	0·98945	0·98680
10	0·98493	0·98409	0·98195	0·97892
15	0·97995	0·97816	0·97527	0·97142
20	0·97566	0·97263	0·96877	0·96413
25	0·97115	0·96672	0·96185	0·95628
30	0·96540	0·95998	0·95403	0·94751
35	0·95784	0·95174	0·94514	0·93813
40	0·94939	0·94255	0·93511	0·92787
45	0·93977	0·93254	0·92493	0·91710
50	0·92940	0·92182	0·91400	0·90577
55	0·91848	0·91074	0·90275	0·89456
60	0·90742	0·89944	0·89129	0·88304
65	0·89595	0·88790	0·87961	0·87125
70	0·88420	0·87613	0·86781	0·85925
75	0·87245	0·86427	0·85580	0·84719
80	0·86035	0·85215	0·84366	0·83483
85	0·84789	0·83967	0·83115	0·82232
90	0·83482	0·82665	0·81801	0·80918
95	0·82119	0·81291	0·80433	0·79553
100	0·80625	0·79788	0·78945	0·78096

Für die Bestimmung von niederen Alkoholgehalten ist neuerdings die Ermittelung der Capillaritäts-Constante empfohlen, da diese bei geringem Alkoholgehalt durch kleine Concentrationsunterschiede relativ erhebliche Aenderungen erleidet. Zur Prüfung auf dieser Grundlage dient das Stalagmometer: ein einfacher Apparat, durch welchen die in einem constanten Volum enthaltene Tropfenzahl bestimmt wird[1].

Sehr häufig ist eine Bestimmung des Alkoholgehalts in solchen Flüssigkeiten, die ausser Alkohol und Wasser noch andere Stoffe enthalten, wie z. B. im Bier und Wein, auszuführen. In solchen Fällen besteht die zuverlässigste Methode in der Destillation einer bestimmten Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit, Auffangen des Destillats und Ermittelung seines Alkoholgehalts durch Bestimmung des specifischen Gewichts. Ausser dieser Destillationsmethode werden auch das Ebullioskop und das Vaporimeter für solche Zwecke verwendet. Die Bestimmung mit ersterem Instrument beruht darauf, dass der Siedepunkt der Mischungen von Alkohol und Wasser niedriger liegt als der des Wassers, und man daher aus dem Siedepunkt, welchen eine alkoholhaltige Flüssigkeit zeigt, auf ihren Alkoholgehalt schliessen kann. Mit dem Vaporimeter misst man die Dampftension der zu untersuchenden Flüssigkeit; die Tension des Alkohols ist weit grösser als die des Wassers; je alkoholreicher die Flüssigkeit ist, um so grösser ist ihre Dampftension, und der Dampfdruck kann demnach, wenn er einmal für verschiedene Gemische festgestellt ist, als Mass des Alkoholgehalts benutzt werden[2].

[1] J. Traube, Ber. **20**, 2646, 2824.

[2] Näheres über diese Methoden und Beschreibung der Apparate s. in Post's chem.-techn. Analyse (Braunschweig 1881) S. 837—839; Böckmann's chemisch-techn.

Zum qualitativen Nachweis des Aethylalkohols kann man sich oft mit Vortheil der Jodoformreaction von LIEBEN bedienen[1]. Sie beruht auf der Bildung des leicht erkennbaren Jodoforms CHJ_3 bei der Einwirkung von Jod in alkalischer Lösung auf Alkohol. Man erwärmt die zu prüfende Flüssigkeit gelinde, fügt ein Körnchen Jod und darauf eine gerade zur Entfärbung ausreichende Menge Kalilauge hinzu; es bildet sich bei grösseren Mengen gleich ein hellgelber Niederschlag des durch einen charakteristischen Geruch ausgezeichneten Jodoforms; bei grossen Verdünnungen muss man bis zum nächsten Tage stehen lassen, um die aus mikroskopischen sechsseitigen Tafeln oder sechsstrahligen Sternen bestehende Fällung zu erhalten. Diese Reaction giebt noch einen Alkoholgehalt von 1 : 2000 an. Mit ihrer Hülfe hat MUNTZ den Alkoholgehalt der natürlichen Wässer (s. S. 156) nachgewiesen, indem er aus einer Quantität von 15 Lit. zunächst 150 ccm überdestillirte, diese 150 ccm nochmals destillirte und nur die ersten 5 ccm auffing, mit welchen nun die Reaction ausgeführt wurde. Bei ihrer Anwendung muss man indess beachten, dass auch sehr viele andere organische Verbindungen, wie z. B. Aldehyd, Aceton, Isopropylalkohol, dieselbe Reaction zeigen; Methylalkohol, Aethyläther, Essigsäure, normaler Propylalkohol liefern die Reaction nicht. — Recht scharf ist auch der Alkoholnachweis durch gelindes Erwärmen mit einigen Tropfen Benzoylchlorid[2], welches die Bildung des durch seinen charakteristischen Geruch sich kundgebenden Benzoësäureäthylesters $C_2H_5 \cdot O \cdot C_7H_5O$ bewirkt; der Geruch tritt hervor, nachdem man das überschüssige Benzoylchlorid durch Zusatz von Kalilauge zersetzt hat. Doch ist auch hier zu beachten, dass andere Alkohole Ester mit ähnlichem Geruch erzeugen. — Am sichersten weist man den Aethylalkohol natürlich nach, indem man ihn als solchen abscheidet und durch seinen Siedepunkt und Ueberführung in andere charakteristische Aethylverbindungen, wie z. B. Aethyljodid, Aethylnitrolsäure (Schmelzpunkt 81—82°, s. Kap. 5), identificirt.

Das chemische Verhalten des Aethylalkohols bedarf nach der allgemeinen Schilderung auf S. 151—154 nur einiger ergänzenden Angaben. Wendet man Salpetersäure als Oxydationsmittel an, so bleibt — wohl unter vorübergehender Bildung von Nitroderivaten — die oxydirende Wirkung nicht bei der Bildung von Aldehyd und Essigsäure durch Oxydation der $-CH_2 \cdot OH$-Gruppe stehen, sondern sie erstreckt sich auch auf die CH_3-Gruppe; es bilden sich die Verbindungen:

$\underset{\text{Glykolsäure}}{CH_2(OH) \cdot CO_2H}$; $\underset{\text{Glyoxal}}{CHO \cdot CHO}$; $\underset{\text{Glyoxylsäure}}{COH \cdot CO_2H}$; $\underset{\text{Oxalsäure}}{CO_2H \cdot CO_2H}$.

Chlor und Brom wirken zunächst ebenfalls als Oxydationsmittel, dann aber auf die Methylgruppe substituirend; es entstehen die Halogensubstitutionsprodukte des Aldehyds $CCl_3 \cdot CHO$ (Chloral) und $CBr_3 \cdot CHO$ (Bromal). Einwirkung von Jod s. oben. — Der Alkoholdampf ist bis 300° beständig; bei Glühhitze entstehen aus ihm Wasserstoff, Sumpfgas, Aethylen, Acetylen und complicirtere Verbindungen (Benzol, Naphtalin u. s. w.)[3]. Von erwärmtem Zinkstaub wird er unterhalb der Glühhitze in Aethylen und Wasser zerlegt, welch letzteres durch weitere Reaction des Zinkstaubs zu Wasserstoff reducirt wird, bei Dunkelrothgluth da-

Untersuchungsmethoden (Berlin 1888) II, S. 745—750; HORN's Anleitung zur chem.-techn. Analyse organ. Stoffe (Wien 1890) S. 86—95.

[1] Ann. Suppl. 7, 218, 377.

[2] BERTHELOT, Compt. rend. 73, 496.

[3] BERTHELOT, Ann. 81, 109.

gegen wird er glatt in Wasserstoff, Grubengas und Kohlenoxyd gespalten[1]:

$$C_2H_6O = H_2 + CH_4 + CO.$$

Unter den Alkoholaten ist das wichtigste das Natriumäthylat $C_2H_5 \cdot ONa$, dessen alkoholische Lösung durch Auflösen von metallischem Natrium in absolutem Alkohol erhalten wird. Concentrirt man dieselbe durch Abdampfen im Wasserstoffstrom, so scheiden sich farblose durchsichtige Krystalle der Verbindung: $C_2H_5 \cdot ONa + 2C_2H_6O$ ab; analog zusammengesetzte krystallisirte Natriumalkoholate erhält man auch aus dem Methyl-, Propyl- und Amylalkohol; durch weiteres Erhitzen (beim Methylat auf 170°, beim Aethylat auf 200°) wird der Krystallalkohol ausgetrieben, und es bleiben die alkoholfreien Alkoholate zurück[2]. Ihre Lösungen röthen sich beim Stehen an der Luft, weil eine langsame Oxydation unter Bildung von Aldehyd eintritt, welch letzterer durch das Alkali in Aldehydharz verwandelt wird; infolge dieser Oxydirbarkeit können alkoholische Lösungen von Alkalien zuweilen als Reductionsmittel benutzt werden (z. B. bei der Reduction von Nitroverbindungen zu Azoxyverbindungen). — Bariumäthylat und Calciumäthylat bilden sich beim Erhitzen von absolutem Alkohol mit den entsprechenden wasserfreien Oxyden[3]; Zinkäthylat ist noch nicht bekannt[4]. — Durch seine Destillirbarkeit im Vacuum ist interessant das Aluminiumäthylat $Al(O \cdot C_2H_5)_3$; behandelt man Aluminiumfolie mit Jod und absolutem Alkohol, so erhält man unter Wasserstoffentwickelung die Doppelverbindung $AlJ_3 \cdot Al(O \cdot C_2H_5)_3$, aus welcher beim Erhitzen im Vacuum das Aluminiumalkoholat sich abspaltet und als eine gelblichweisse bei 130° schmelzende Masse abdestillirt[5]. (Analog verhalten sich auch die Aluminiumverbindungen anderer Grenzalkohole.)

Propylalkohole: C_3H_8O. Die Constitution der beiden bekannten Propylalkohole ist schon früher (S. 70) erörtert worden. Sie ergiebt sich unzweifelhaft aus dem verschiedenen Verhalten bei der Oxydation; derjenige Alkohol, welcher hierbei in Propionaldehyd $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO$ und Propionsäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ überführbar ist, ist der primäre Propylalkohol (Aethylcarbinol) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$; derjenige Alkohol, welcher zunächst Aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ und dann Säuren von niederer Kohlenstoffzahl liefert, ist der Isopropylalkohol (Dimethylcarbinol) $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (vgl. S. 152—153).

Der primäre Propylalkohol ist zuerst von Chancel[6] 1853 als Nebenprodukt der Alkoholgährung beobachtet worden. Die Antheile des

[1] Jahn, Ber. **13**, 987.
[2] Fröhlich, Ann. **202**, 294.
[3] Berthelot, Bull. **8**, 389. — Destrem, Ann. ch. [5] **27**, 5.
[4] Demuth u. V. Meyer, Ber. **23**, 398.
[5] Gladstone u. Tribe, Journ. Soc. **29**, 158; **39**, 1; **41**, 5.
[6] Ann. **151**, 298; s. auch Fittig, Ann. **149**, 318.

Rohspiritus, welche zwischen dem Aethylalkohol und Amylalkohol destilliren, bilden eine reiche Quelle für diesen Alkohol[1], so dass man zu seiner Gewinnung nicht auf die synthetischen Reactionen, nach denen er erhalten werden kann[2], zu recurriren braucht.

Der Isopropylalkohol dagegen, welcher 1855 von BERTHELOT[3] aus Propylen nach Bildungsweise 2 (S. 143—144), 1862 von FRIEDEL[4] durch Reduction von Aceton erhalten war, und dessen Natur als erster Repräsentant der secundären Alkohole von KOLBE[5] erkannt wurde, kommt unter den Produkten der Alkoholgährung nicht vor[6]. Man gewinnt ihn am zweckmässigsten durch Behandlung des aus Glycerin leicht erhältlichen Isopropyljodids $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3$ durch Kochen mit Bleihydroxyd und Wasser[7] (vgl. S. 143 u. 146). Sehr bemerkenswerth ist seine Bildung in zwei Reactionen, welche bei normalem Verlauf den primären Propylalkohol entstehen lassen sollten; aus Glycoljodhydrin $CH_2J \cdot CH_2(OH)$ bildet sich durch Einwirkung von Zinkmethyl $Zn(CH_3)_2$ nicht nach der Gleichung:

$$CH_2(OH) \cdot CH_2J + Zn(CH_3)_2 = CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3 + ZnJ(CH_3)$$

der primäre Alkohol, sondern infolge einer noch unerklärten Umlagerung der Isopropylalkohol[8]; aus normalem Propylamin $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure (s. S. 144) neben primärem Propylalkohol eine sehr erhebliche Menge von Isopropylalkohol[9];

[1] KRÄMER u. PINNER, Ber. **3**, 77.

[2] LINNEMANN, Ann. **148**, 251; **161**, 18. — ROSSI, Ann. **159**, 80. — TOLLENS, Ztschr. Chem. **1870**, 457 u. **1871**, 249. — SCHORLEMMER, Ztschr. f. Chem. **1868**, 49.

[3] Ann. **94**, 78.

[4] Ann. **124**, 324; vgl. auch LINNEMANN, Ann. **136**, 38.

[5] Ztschr. Chem. **1862**, 687.

[6] Die entgegenstehende Behauptung RABUTEAU's (Compt. rend. **87**, 500) ist nach freundl. Privatmittheilung von Herrn Dr. A. BANNOW — dem langjährigen Leiter der KAHLBAUM'schen Fabrik für Alkoholpräparate in Berlin — unrichtig. Die von RABUTEAU für Isopropylalkohol gehaltene Fraction ist ein Hydrat des unreinen norm. Propylalkohols (vgl. Jb. **1887**, 1253), welches sich beim Entwässern mit Pottasche und Fractioniren schnell in norm. Propylalkohol und Isobutylalkohol spaltet. Ebenso ist auch RABUTEAU's Behauptung, dass normaler Butylalkohol und normaler Amylalkohol im Fuselöl enthalten seien, zu berichtigen. Nach den von Herrn Dr. A. BANNOW in grossem Massstabe ausgeführten Versuchen kommen von den Alkoholen der ersten fünf Reihen im Fuselöl nur Aethyl-, norm. Propyl-, Isobutyl- und die beiden primären Isoamyl-Alkohole (S. 164) vor. Die Behauptungen TROMMSDORF's (Tageblatt d. Naturforscher-Versammlg. Dresden 1868) und BUTLEROW's (Ann. **144**, 34) über das Vorkommen des tertiären Butylalkohols erklären sich nach den Versuchen von FREUND (J. pr. [2] **12**, 25) durch Umwandlung des Isobutylalkohols in tertiäres Butylchlorid bezw. Butyljodid (vgl. S. 163).

[7] FLAWITZKY, Ann. **175**, 380; NIEDERIST, Ann. **186**, 391.

[8] BUTLEROW u. OSSOKIN, Ann. **145**, 257.

[9] LINNEMANN u. SIERSCH, Ann. **144**, 140; LINNEMANN, Ann. **150**, 370; **161**, 44; Ber. **10**, 1111; V. MEYER u. FORSTER, Ber. **9**, 535.

vielleicht erklärt sich in diesem Falle die Reaction durch einen theilweisen Zerfall des salpetrigsauren Propylamins in Propylen und Stickstoff:

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2\cdot HNO_2 = CH_3\cdot CH:CH_2 + N_2 + 2H_2O,$$

welchem eine Vereinigung des nascirenden Propylens mit Wasser zu Isopropylalkohol

$$CH_3\cdot CH:CH_2 + H_2O = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$$

folgt. Propylen wird in der That bei der Reaction reichlich gebildet.

Butylalkohole: $C_4H_{10}O$. Den vier auf S. 141 entwickelten theoretischen Möglichkeiten entsprechend sind vier Butylalkohole bekannt. Unter diesen ist der wichtigste der primäre Isobutylalkohol $CH_3—CH\langle{}^{CH_2\cdot OH}_{CH_3}$ (Isopropylcarbinol), welcher bei der Alkoholgährung entsteht und aus dem Fuselöl (dem Nachlauf der Spiritusdestillation) in erheblichen Mengen gewonnen werden kann[1]. Seine Constitution ergiebt sich daraus, dass er bei der Oxydation[2] in Isobuttersäure (neben Essigsäure, Kohlensäure, Aceton) übergeht, deren Structur schon S. 71 als der Formel $CH_3—CH\langle{}^{CO_2H}_{CH_3}$ entsprechend nachgewiesen ist.

Viel schwerer zugänglich sind die Isomeren des Isobutylalkohols. Der normale primäre Butylalkohol $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$ kann durch Reduction von normalem Buttersäureanhydrid[3] oder — weit besser — von normalem Butyraldehyd[4] gewonnen werden. Diese Bildungsweise ist beweisend für seine Constitution, da für die normale Buttersäure die Formel $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bereits S. 71 begründet ist. Für seine Darstellung indessen ist von grösserer Bedeutung die reichliche Bildung bei der Gährung des Glycerins $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH)$ durch Schizomyceten[5] oder durch die Bacterien, welche sich in einer wässrigen Lösung von Ammoniumtartrat bei Gegenwart von Nährsalzen entwickeln[6].

Der normale secundäre Butylalkohol $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (Methyläthylcarbinol) kann nach der Bildungsweise 6) aus Aldehyd[7] bezw. Ameisensäureester[8], nach 7) aus Erythrit[9] erhalten werden. Seine Constitution ergiebt sich aus dem Uebergang in ein Keton — das Methyläthylketon $C_2H_5\cdot CO\cdot CH_3$ — durch Oxydation[8]. Er entsteht auch — ebenso wie der secundäre Propylalkohol (vgl. oben) — in zwei

[1] Wurtz, Ann. Chem. **93**, 107; Chapman u. Smith, Ber. **2**, 127; Krämer u. Pinner, Ber. **2**, 403; **3**, 77.

[2] Krämer, Ber. **7**, 252; E. Schmidt, Ber. **7**, 1361.

[3] Linnemann, Ann. **161**, 178. — Saytzeff, Ztschr. Chem. **1870**, 107.

[4] Lieben u. Rossi, Ann. **158**, 137.

[5] Fitz, Ber. **9**, 1348. [6] Vigna, Ber. **16**, 1438.

[7] Wagner, Ann. **181**, 261. [8] Kannonnikow u. Saytzeff, Ann. **175**, 374.

[9] Luynes, Ann. **125**, 252; **128**, 331; **132**, 276; s. auch Lieben, Ann. **150**, 106.

Reactionen, die eigentlich zur Bildung des primären normalen Alkohols führen sollten, nämlich durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Glycoljodhydrin [1] und durch Einwirkung von salpetriger Säure auf normales Butylamin $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ [2], bei letzterer Reaction neben dem primären Butylalkohol.

Der tertiäre Butylalkohol $(CH_3)_3C \cdot OH$ (Trimethylcarbinol) wird aus Acetylchlorid und Zinkmethyl nach Bildungsweise 8) erhalten [3]. Zu seiner Darstellung kann man auch vom Isobutylalkohol ausgehen, indem man diesen in Butylen überführt und an das Butylen durch Einwirkung von Schwefelsäure Wasser addirt [4] (vgl. S. 144 u. 147). Auch folgender Weg führt vom Isobutylalkohol zum Trimethylcarbinol; durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure entsteht neben dem normalen Reactionsprodukt $CH_3 \cdot CH\langle{}^{CH_3}_{CH_2Cl}$ das tertiäre Butylchlorid $CH_3 \cdot CCl\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$ infolge der Reactionen:

$$CH_3{-}CH\langle{}^{CH_3}_{CH_2Cl} = CH_3{-}C\langle{}^{CH_3}_{CH_2} + HCl,$$

$$CH_3{-}C\langle{}^{CH_3}_{CH_2} + HCl = CH_3{-}CCl\langle{}^{CH_3}_{CH_3};$$

erhitzt man nun das Gemenge der Chloride mit Wasser auf 100°, so wird das tertiäre Chlorid in den Alkohol übergeführt:

$$CH_3{-}CCl\langle{}^{CH_3}_{CH_3} + H_2O = HCl + CH_3 - C(OH)\langle{}^{CH_3}_{CH_3},$$

während das weniger reactionsfähige primäre Isobutylchlorid nicht angegriffen wird [5]. — Das Trimethylcarbinol ist 1863 von Butlerow entdeckt und war der erste Repräsentant der von Kolbe prognosticirten Klasse der tertiären Alkohole (vgl. S. 141—142). Seine Constitution ergiebt sich daraus, dass die ihm zuertheilte Formel von den vier möglichen Formeln die einzige ist, welche noch zur Verfügung steht, und aus der Bildungsweise aus Zinkmethyl $Zn(CH_3)_2$ und Acetylchlorid $CH_3 \cdot COCl$ (S. 146), welche die Gegenwart von drei Methylgruppen im Molecül beweist. Ueber sein Verhalten bei der Oxydation vgl. S. 153.

Amylalkohole: $C_5H_{12}O$. Für die fünfte Reihe lässt die Theorie die Existenz der folgenden acht Alkohole als möglich vorhersehen:

$$\left.\begin{array}{l} 1)\ CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2(OH) \\ 2)\ CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3 \\ 3)\ CH_3{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_2{-}CH_3 \end{array}\right\}\ \text{Derivate des normalen Pentans.}$$

---

[1] Butlerow u. Ossokin, Ann. **145**, 263.
[2] V. Meyer, Barbieri u. Forster, Ber. **10**, 130.
[3] Butlerow, Ztschr. Chem. **1864**, 385; Ann. **144**, 1.
[4] Butlerow, Ztschr. Chem. **1870**, 237; Ann. **180**, 246.
[5] Freund, J. pr. [2] **12**, 37.

4) $CH_3-CH_2-CH<^{CH_3}_{CH_2(OH)}$
5) $CH_2(OH)-CH_2-CH<^{CH_3}_{CH_3}$
6) $CH_3-CH(OH)-CH<^{CH_3}_{CH_3}$
7) $CH_3-CH_2-C(OH)<^{CH_3}_{CH_3}$

} Derivate des Dimethyläthylmethans.

8) $^{CH_3}_{CH_3}>C<^{CH_2(OH)}_{CH_3}$ } Derivat des Tetramethylmethans.

Von diesen Alkoholen sind sieben bekannt; nur das Tertiärbutylcarbinol (Formel 8) ist noch nicht aufgefunden worden. Das grösste Interesse unter ihnen beanspruchen die beiden primären Alkohole, welche sich vom Dimethyläthylmethan ableiten: das optisch inactive Isobutylcarbinol (Formel 5) und das Secundärbutylcarbinol (Formel 4), welch letzteres ein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufweist und daher in optisch activen Modificationen auftreten kann. Ein Gemisch dieser beiden Alkohole stellt den schon seit SCHEELE bekannten Gährungsamylalkohol dar, welcher nächst dem Aethylalkohol der bei der alkoholischen Gährung in grösster Menge sich bildende Alkohol ist und aus dem Nachlauf der Spiritusdestillation — dem Fuselöl — abgeschieden werden kann. In diesem Gemisch ist das Isobutylcarbinol der vorwiegende Bestandtheil, das Secundärbutylcarbinol bildet nur etwa 10—20% desselben. Der Gährungsamylalkohol ist eine stark lichtbrechende ölige Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, welche bei 131—132° siedet; infolge der Anwesenheit des optisch activen Amylalkohols lenkt er die Polarisationsebene des Lichtes ab und zwar nach links. Das Einathmen seines Dampfes bewirkt starken Hustenreiz, Kopfschmerzen und Schwindel. Er wirkt viel stärker berauschend als der Aethylalkohol und ist der verderblichste Bestandtheil des Branntweins. Man bezeichnet dieses Gemisch der beiden Amylalkohole auch wohl schlechtweg als „Amylalkohol", und Verbindungen, welche aus ihm gewonnen werden und daher gleichfalls Gemische darstellen, als „Amylverbindungen". Die Trennung des Gemenges in seine beiden Componenten ist eine sehr langwierige Operation. Sie kann ausgeführt werden, indem man durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure das Gemisch der beiden Amylschwefelsäuren $C_5H_{11}\cdot O\cdot SO_3H$ herstellt und deren Bariumsalze durch fractionirte Krystallisation von einander trennt (PASTEUR[1]); aus den Salzen werden dann durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure die Alkohole regenerirt; das schwerer lösliche Bariumsalz liefert den optisch inactiven Amylalkohol (Isobutyl-

[1] Ann. **96**, 255; s. auch ERLENMEYER u. HELL, Ann. **160**, 275; LEY, Ber **6**, 1368.

carbinol), das leichter lösliche den optisch activen Amylalkohol. Oder man kann die Trennung darauf gründen, dass beim Einleiten von Chlorwasserstoff zunächst der inactive Alkohol in sein Chlorid verwandelt wird ($C_5H_{11} \cdot OH + HCl = C_5H_{11}Cl + H_2O$), während der active Alkohol bedeutend schwerer angegriffen wird (LE BEL[1]).

Dass der inactive Gährungsamylalkohol die Constitution des Isobutylcarbinols $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$ besitzt, beweist seine Synthese aus dem Isobutylalkohol[2]:

$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2(OH) \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2J \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CN \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot COH \rightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH).$$

Der optisch active Gährungsamylalkohol[3] erweist sich ebenfalls als primärer Alkohol, da er durch Oxydation in eine Säure von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O_2$ (Valeriansäure) übergeht. Unter den vier möglichen Formeln von primären Alkoholen $C_5H_{12}O$ (No. 1, 4, 5 u. 8 auf S. 163—164) ist nun diejenige des Secundärbutylcarbinols (No. 4)

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2 \diagdown & & \diagup H \\ & C & \\ CH_3 \diagup & & \diagdown CH_2(OH) \end{matrix}$$

die einzige, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält und daher die optische Activität im flüssigen Zustand erklärt (vgl. S. 77—82). Diese Formel wird auch durch das Verhalten bei der Oxydation gestützt; es entsteht eine Säure, welche höchstwahrscheinlich die Constitution der Methyläthylessigsäure:

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2 \diagdown & & \diagup H \\ & C & \\ CH_3 \diagup & & \diagdown CO \cdot OH \end{matrix}$$

besitzt (vgl. Kap. 9). Der active Amylalkohol, wie er bisher erhalten worden ist, scheint ein Gemenge der rechtsdrehenden und der linksdrehenden Modification in wechselnden Verhältnissen zu sein, da sein Drehungsvermögen je nach der Darstellung sehr wechselnde Werthe zeigte. Erhitzt man ihn in Form des Natriumamylats einige Zeit, so wird das Drehungsvermögen aufgehoben, und man erhält die — vermuthlich aus gleichen Theilen rechtsdrehenden und linksdrehenden Alkohols bestehende — inactive Modification, aus welcher nun durch Zerlegung (vermittelst Pilzaussaat) wieder activer Amylalkohol — und zwar rechtsdrehender — gewonnen werden kann. Die Bildung der inactiven Modification durch Erhitzen der activen ist eine allgemein bei den im flüssigen Zustand optisch

[1] Bull. [2] **25**, 545; s. auch JUST, Ann. **220**, 148.

[2] BALBIANO, Ber. **9**, 1437; s. auch ERLENMEYER, Ann. Suppl. **5**, 337.

[3] LE BEL, Bull. **25**, 545; **31**, 104. Compt. rend. **87**, 213. — JUST, Ann. **220**, 146. — LEY, Ber. **6**, 1362.

activen Substanzen zu beobachtende Erscheinung; sie findet ihre Erklärung in der Umwandlung der rechtsdrehenden und linksdrehenden Modificationen in einander, welche ein Ende erreicht, wenn durch die Anwesenheit von gleichen Mengen der entgegengesetzt activen Modificationen ein Gleichgewichtszustand geschaffen ist[1].

Der normale primäre Amylalkohol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$ ist synthetisch[2] aus dem normalen Butylalkohol durch Vermittelung des entsprechenden Cyanids und der Carbonsäure (s. S. 148) gewonnen; hieraus ergiebt sich seine Constitution.

Secundäre Amylalkohole. Das Diäthylcarbinol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ ist aus Ameisensäureester durch Einwirkung von Jodäthyl und Zink (S. 145) erhalten und liefert durch Oxydation Diäthylketon $C_2H_5-CO-C_2H_5$[3]. Das

Methylpropylcarbinol[4] und Methylisopropylcarbinol[5,6]
$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ $\quad$ $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$

entstehen bei der Reduction der entsprechenden Ketone:

Methylpropylketon und Methylisopropylketon
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ $\quad$ $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$.

Beide enthalten asymmetrische Kohlenstoffatome, besitzen aber zunächst, da sie auf synthetischem Wege gewonnen sind, kein optisches Drehungsvermögen (vgl. S. 82). Doch ist es LE BEL[6] gelungen, aus dem inactiven Methylpropylcarbinol die linksdrehende Modification abzuscheiden, indem er darin eine Aussaat von Penicillium glaucum sich entwickeln liess; über diese Methode zur Zerlegung inactiver Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom vgl. Näheres bei „Weinsäure".

Der tertiäre Amylalkohol $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Dimethyläthylcarbinol, Amylenhydrat) kann aus Propionylchlorid mit Zinkmethyl[7,8] gewonnen werden. Bequemer ist seine Darstellung aus dem Amylen C_5H_{10}, welches durch Wasserabspaltung aus dem Fuselöl erhalten wird und zum grossen Theil aus Trimethyläthyläthylen $(CH_3)_2C = CH \cdot CH_3$ besteht (s. Kap. 13); durch Vermittelung von Schwefelsäure geht es unter Wasseraddition in Dimethyläthylcarbinol über[8]:

$$(CH_3)_2C : CH \cdot CH_3 + H_2O = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3.$$

Der tertiäre Amylalkohol ist als Schlafmittel empfohlen worden[9].

Hexylalkohole: Von den 17 der Theorie nach möglichen Alkoholen $C_6H_{14}O$ sind 13 bekannt. Erwähnt sei, dass sich ein Hexylalkohol im Weintreberfuselöl[10] findet; über seine Constitution lässt sich nur sagen, dass er ein primärer Alkohol ist, da er durch Oxydation in eine Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ übergeht. Zwei primäre Hexylalkohole finden sich als Ester in der Natur. Der eine kann aus dem ätherischen Oel der Samen von Heracleum giganteum gewonnen werden; da er auch aus der normalen Capronsäure $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2H$ durch Reduction entsteht, so ist es der normale

[1] Vgl. VAN 'T HOFF, Dix années dans l'histoire d'une théorie, p. 49—51.
[2] LIEBEN u. ROSSI, Ann. **159**, 70.
[3] SAYTZEFF u. WAGNER, Ann. **175**, 351. [4] BIELOHOUBEK, Ber. **9**, 924.
[5] MÜNCH, Ann. **180**, 339. [6] Bull. **33**, 106. Compt. rend. **89**, 312.
[7] POPOW, Ann. **145**, 292; ERMOLAIEN, Ztschr. Chem. **1871**, 275.
[8] WISCHNEGRADSKY, Ann. **190**, 328.
[9] Vgl. Pharmac. Centralhalle, **28**, 338; **29**, 15; **30**, 7, 68.
[10] FAGET, Ann. **88**, 325.

Hexylalkohol[1] $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$. Ein anderer[2] kommt — an ungesättigte Säuren gebunden — im Römisch-Kamillenöl vor; er liefert durch Oxydation Secundärbutyl-Essigsäure: $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; ihm ist daher die Formel: $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$ zu ertheilen. — Relativ leicht zugänglich ist ferner der normale secundäre Hexylalkohol[3], welcher aus dem Mannit — einem sechsatomigen Alkohol $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$ — durch Vermittelung des secundären Hexyljodids $C_6H_{13}J$ nach Bildungsweise 7) (S. 146) erhalten werden kann. Er giebt bei der Oxydation ein Keton, dessen Constitution als Methylbutylketon $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ aus seinem Zerfall bei weiterer Oxydation in Essigsäure und normale Buttersäure hervorgeht, und ist demnach als normales Butylmethylcarbinol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ aufzufassen.

Heptylalkohole: $C_7H_{16}O$: Der primäre normale Heptylalkohol wird durch Reduction des Oenanthols — des durch Destillation von Ricinusöl leicht gewinnbaren normalen Aldehyds der 7. Reihe $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHO$ — erhalten[4]. Ausser ihm sind noch zwölf andere Heptylalkohole bekannt. Nur auf einen der tertiären Alkohole — das Tertiärbutyldimethylcarbinol:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C-C\!\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ (OH), \\ CH_3 \end{matrix}$$

welches aus Trimethylessigsäurechlorid und Zinkmethyl nach Bildungsweise 8) entsteht[5], — sei noch hingewiesen, da dieser durch seine Constitution einige Beachtung verdient. Er ist ein fünffach methylirter Aethylalkohol und führt daher auch die Bezeichnung Pentamethyläthol; die Anhäufung der Methylgruppen bedingt hier, wie in den meisten anderen Fällen, Erhöhung des Schmelzpunkts; unter allen Heptylalkoholen ist dieser der einzige, welcher krystallisirt erhalten wurde; sein Schmelzpunkt liegt bei +17°, er siedet schon bei 131°. Bemerkenswerth ist auch seine Neigung zur Bildung eines hochschmelzenden Hydrats; schon in Berührung mit feuchter Luft erstarrt der Alkohol zu dem Hydrat $2C_7H_{16}O + H_2O$, welches lange bei 83° schmelzende Nadeln bildet.

Octylalkohole: $C_8H_{18}O$: Der primäre normale Octylalkohol kommt in Form von Estern in dem Oel der Früchte von Heracleum Sphondylium, Heracleum giganteum und Pastinaca sativa vor und wird durch Verseifung dieser Oele gewonnen[6]. Seine Constitution folgt daraus, dass er durch Oxydation die normale Caprylsäure $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot OH$ liefert. — Ein secundärer normaler Octylalkohol — das Methylhexylcarbinol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$ (Siedepkt. 179·5°) — wird bei der raschen Destillation von Ricinusölseife mit Aetzkali oder Aetznatron erhalten[7]. Durch

---

[1] Franchimont u. Zincke, Ann. **163**, 193. — Möslinger, Ann. **185**, 26. — Lieben u. Janeczek, Ann. **187**, 135. — Frentzel, Ber. **16**, 744.

[2] Köbig, Ann. **195**, 102. — P. v. Romburgh, Ber. **20 c**, 375 u. 468; Rec. trav. chim. **1887**, 150 u. 219.

[3] Erlenmeyer u. Wanklyn, Ann. **135**, 129. — Schorlemmer, Ann. **161**, 272.

[4] Grimshaw u. Schorlemmer, Ann. **170**, 148. — Schorlemmer, Ann. **177**, 303. — Cross, Ann. **189**, 1. — Jourdan, Ann. **200**, 102. — Krafft, Ber. **16**, 1723.

[5] Butlerow, Ann. **177**, 176; s. ferner Bogomolez, Ann. **209**, 78.

[6] Zincke, Ann. **152**, 1. — Möslinger, Ann. **185**, 26. — Renesse, Ann. **166**, 80; **171**, 380.

[7] Bouis, Ann. **80**, 304; **92**, 395. — Neison, Journ. Soc. [2] **12**, 507, 837. — Schorlemmer, Ann. **147**, 222; **152**, 155.

Oxydation liefert er ein Keton, dessen Constitution als normales Methylhexylketon $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$ sich aus dem Zerfall durch weitere Oxydation in Essigsäure und normale Capronsäure $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2H$ ergiebt.

Nonylalkohol: $C_9H_{20}O$ bis **Octadecylalkohol:** $C_{18}H_{38}O$. — Die normalen primären Alkohole mit 9, 10, 12, 14, 16 und 18 Kohlenstoffatomen (Eigensch. s. Tab. 3 auf S. 149) sind von Krafft[1] durch Reduction der entsprechenden Aldehyde dargestellt. — Ein normaler secundärer Alkohol mit 11 Kohlenstoffatomen, das Methylnonylcarbinol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_3$ (Siedepunkt 228—229°) ist durch Reduction des Rautenöls (normales Methylnonylketon $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_3$) erhalten[2]. — Alkohole mit 13, 15 und 17 Kohlenstoffatomen sind bisher überhaupt nicht bekannt.

Der **normale primäre Hexadecylalkohol** oder **Cetylalkohol** (auch Aethal genannt) $CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_2 \cdot OH$ ist unter den höheren Alkoholen der wichtigste, da er aus einem im Handel vorkommenden Naturprodukte, dem Wallrath (s. Kap. 10), leicht gewonnen werden kann.[3,4] Der Hauptbestandtheil des Wallraths ist, wie Chevreul 1818 nachwies, der Palmitinsäureester des Cetylalkohols $C_{16}H_{33} \cdot O \cdot C_{16}H_{31}O$. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird letzterer verseift:

$$C_{16}H_{33} \cdot O \cdot C_{16}H_{31}O + KOH = C_{16}H_{33} \cdot OH + C_{16}H_{31}O_2K,$$

und es entsteht neben palmitinsaurem Kali der freie Cetylalkohol. Die normale Structur des Cetylalkohols folgt aus seiner Bildung durch Reduction der Palmitinsäure, deren normale Structur später (Kap. 9) begründet werden wird. — In untergeordneter Menge kommt auch der Octadecylalkohol $C_{18}H_{38}O$ in Form von Estern im Wallrath vor[4]. Diese höheren Glieder der Alkoholreihe erinnern in ihren äusseren Eigenschaften durchaus nicht mehr an die niederen. Es sind krystallisirbare, geruchlose Körper, welche sich fettartig anfühlen.

Alkohole, welche noch reicher an Kohlenstoff sind, finden sich in den Wachsarten theils in freiem Zustande, theils in Form von Estern an kohlenstoffreiche Säuren gebunden (s. Kap. 10, Fettsäureester). Als **Cerylalkohol** bezeichnet man einen zuerst aus chinesischem Wachs[5] isolirten, bei 76—79° schmelzenden Alkohol $C_{27}H_{55}(OH)$, welcher sich auch im Carnaubawachs[6] und Bienenwachs[7] findet, — als **Myricylalkohol** den Alkohol mit 30 Kohlenstoffatomen $C_{30}H_{61}(OH)$, welcher am besten aus dem Carnaubawachs[6,8] gewonnen wird (Schmelzpunkt 86°; spec. Gewicht beim Schmelzpunkt 0·808[9]). Dem bei 85—85·5° schmelzenden Alkohol, welcher aus dem Bienenwachs erhalten wird, wurde von Brodie[10] ebenfalls die Formel $C_{30}H_{61}(OH)$ beigelegt, während Schwalb[7] die Formel $C_{31}H_{63}(OH)$ für

---

[1] Ber. **16**, 1714; **19**, 2220; **23**, 2360.
[2] Giesecke, Ztschr. Chem. **1870**, 431.
[3] Chevreul, Ann. ch. **7**, 157; — Berthelot und Péan, Ib. **1862**, 413.
[4] Heintz, Ann. **84**, 306; **92**, 299. — Krafft, Ber. **17**, 1627.
[5] Brodie, Ann. **67**, 201.
[6] Stürcke, Ann. **223**, 283. [7] Schwalb, Ann. **235**, 106.
Maskelyne, Ztschr. f. Chem. **1869**, 300. — Pieverling, Ann. **183**, 344.
[9] Menschutkin, Ztschr. physik. Chem. **1**, 619. [10] Ann. **71**, 147.

wahrscheinlicher hält; vielleicht ist die Zusammensetzung der Bienenwachs-Bestandtheile eine mit der Gegend und dem Jahrgange wechselnde. Alle diese Wachsalkohole sind primär, da sie in Carbonsäuren von gleicher Kohlenstoffzahl übergeführt werden können; die Umwandlung geschieht sehr glatt beim Erhitzen mit Natronkalk unter Wasserstoffentwicklung:

$$R\cdot CH_2(OH) + NaOH = R\cdot CO\cdot ONa + 2H_2.$$

Bei quantitativer Messung des entwickelten Wasserstoffs kann diese Reaction mit zur Ermittelung der Zusammensetzung der höheren Alkohole benutzt werden[1]. — Auch die Wachsalkohole besitzen wahrscheinlich normale Structur, da fast alle hochmolecularen, in der Natur vorkommenden Verbindungen der Fettreihe sich als normal constituirt erwiesen haben. Ein endgültiger Beweis ihrer Structur steht indessen bislang noch aus.

Industrielle Gewinnung und Verwerthung der Grenzalkohole.

Die Hauptquelle für die Gewinnung des **Methylalkohols** liefert, wie bereits erwähnt, die trockene Destillation des Holzes[2]. Die Destillation wird in eisernen Retorten ausgeführt; man erhält neben den entweichenden Gasen und der zurückbleibenden Holzkohle ein aus Holztheer und einer wässrigen Flüssigkeit bestehendes Destillat. Die Ausbeute an letzteren Produkten ist um so grösser, je niedriger die Temperatur bei der Destillation gehalten, und je langsamer erhitzt wurde. Die wässrige Flüssigkeit — der Holzessig — enthält den Methylalkohol neben Aceton, Essigsäure und vielen anderen Verbindungen. Man destillirt den Holzessig aus kupfernen Blasen, indem man die Dämpfe durch Kalkmilch streichen lässt, wobei sie die Essigsäure abgeben, während Holzgeist, Aceton und andere leicht flüchtige nichtsaure Verbindungen — wie Methylacetal, Allylalkohol, Ammoniak, Methylamin — weiter gehen. Dieser rohe Holzgeist wird zur Reinigung zunächst mit Wasser verdünnt, wodurch ölige Verunreinigungen ausfallen, und dann über Kalk der fractionirten Destillation unterworfen. Zur völligen Reinigung dient Behandlung mit schwachen Oxydationsmitteln und fractionirte Destillation aus Colonnen-Apparaten. — Erhebliche Mengen von Methylalkohol werden auch aus den Rückständen der Zuckerfabrikation gewonnen, indem man die Abdampfungsprodukte der Melassenschlempe (d. i. der Rückstand, welcher nach dem Vergähren der Melasse und dem Abdestilliren des entstandenen Alkohols bleibt) der trockenen Destillation unterwirft.

Der rohe Holzgeist findet Verwendung zur Denaturirung des Spiritus, der reine Methylalkohol wird vielfach in der Anilinfarben-Fabri-

[1] Hell, Ann. **223**, 269.
[2] Näheres vgl. Ost, Lehrbuch der techn. Chemie (Berlin 1890) S. 294.

kation (z. B. zur Herstellung von Dimethylanilin, Cumidin, Methylviolett etc.) benutzt.

Für die Verwendung des Holzgeists in der Anilinfarbentechnik ist eine Prüfung seines Reinheitsgrades erforderlich; dieselbe hat sich zu erstrecken auf den Gehalt an Methylalkohol, der natürlich möglichst hoch sein soll, und auf den Gehalt an Aceton, der möglichst gering sein muss, da das Aceton bei der Methylirung von aromatischen Basen besonders schädlich wirkt. Den Methylalkohol bestimmt man durch Ueberführung in Jodmethyl CH_3J, indem man die zu untersuchende Probe mit Jodphosphor und Jodwasserstoffsäure digerirt, abdestillirt und das gebildete Jodmethyl in einer Messröhre auffängt[1]. — Die Bestimmung des Acetons gründet sich auf die Ueberführbarkeit desselben in Jodoform durch alkalische Jodlösung (s. S. 159). Man mischt nach Krämer[2] in einem Messcylinder von 50 ccm Inhalt 10 ccm Doppelnormalnatronlauge mit 1 ccm Holzgeist, fügt 5 ccm Doppelnormaljodlösung hinzu und schüttelt nach einigem Stehen mit 10 ccm alkoholfreiem Aether durch; nach dem Absitzen liest man das Volum der obenauf schwimmenden Aetherschicht, welche das gebildete Jodoform gelöst enthält, ab und verdunstet einen mit der Pipette abgezogenen aliquoten Theil derselben auf einem tarirten Uhrglase; das zurückbleibende Jodoform wird nach kurzem Stehen über Schwefelsäure gewogen; 1 Mol. Aceton (58 Th.) liefert 1 Mol. Jodoform (394 Th.). — Für grössere Acetongehalte ist nach Vignon u. Arachequenne[3] die anzuwendende Jodmenge zu erhöhen. — Auch kann man derart verfahren, dass zu dem Gemisch von Holzgeist und Alkali überschüssige titrirte Jodlösung zugegeben, und dann nach dem Ansäuern der Ueberschuss der Jodlösung mit Natriumthiosulfat-Lösung zurücktitrirt wird[4]; 1 Mol. Aceton (58 Th.) braucht 3 Mol. Jod (762 Th.) auf.

Die industrielle Erzeugung des **Aethylalkohols** — die **Spiritusbrennerei**[5] — ist für das wirthschaftliche Leben der Völker von einer so eminenten Bedeutung, wie sie kaum irgend einer anderen, die Herstellung einer organischen Verbindung bezweckenden Industrie zukommt. Sie ist ein landwirthschaftliches Gewerbe, welches die Möglichkeit bietet, aus Bodenarten, die für die Cultur der meisten Feldfrüchte wenig geeignet sind, noch reichen Gewinn zu ziehen; denn einerseits gedeiht der wichtigste Rohstoff der Spritfabrikation — die Kartoffel — auch auf Bodenarten, die den Anbau des Getreides kaum lohnen; andererseits liefern die Rückstände der Brennerei (die Schlempe) werthvolles Futter zur Haltung eines grossen Viehstands, welcher durch die Produktion von Dünger dem Landwirth wieder ein Material zur Verbesserung seines Ackers giebt. Die Erkenntniss dieser Vortheile für die Landwirthschaft hat eine ausserordentliche Steigerung der Spiritusproduktion, damit aber auch ein Sinken des Preises und eine Zunahme des Branntweingenusses im Gefolge gehabt, welche die ernstesten Besorgnisse für die Volkswohlfahrt hervorrufen muss. Die Regierungen sahen sich veranlasst, die

---

[1] Krell, Ber. **6**, 1310. — Grodzki u. Krämer, Ber. **7**, 1494; **9**, 1928.

[2] Ber. **13**, 1000. [3] Compt. rend. **110**, 534 u. 642.

[4] Messinger, Ber. **21**, 3366. — Vincent u. Delachanal, Bull. [3] **3**, 681.

[5] Ausführliche Angaben s. in Maercker's Handbuch der Spiritusfabrication, 4. Aufl. (Berlin 1886), und in dem Artikel „Alkohol" des encyklopädischen Handbuchs d. techn. Chemie, herausgegeben von Stohmann u. Kerl (Braunschweig 1888). ferner in Ost's techn. Chemie (Berlin 1890) S. 435—466.

Spiritusfabrikation durch Erhebung von Steuern zu einer Einnahmequelle für den Staat zu machen, um gleichzeitig durch die mit der Besteuerung verbundene Preis-Steigerung auf eine Verminderung des Branntweingenusses hinzuwirken. In den Budgets aller Culturstaaten spielt der Ertrag der Branntweinsteuer eine erhebliche Rolle. In Deutschland wurden 1887/88 ca. 3058000 Hektoliter Alkohol (auf absoluten Alkohol berechnet) producirt; die Einnahme des Staates aus der Spiritus-Steuer betrug ca. 116 Millionen Mark[1].

Welches die zweckmässigste Form der Spiritus-Besteuerung sei, ist eine vielumstrittene wirthschaftspolitische Frage von hoher Bedeutung. Bis 1887 erhob Deutschland eine „Maischraumsteuer"; d. h. die Höhe der Steuer, welche eine Brennerei zu entrichten hatte, richtete sich nach dem Fassungsraum ihrer Gährbottiche. Diese Besteuerung veranlasste die Industrie natürlich, ihr Verfahren so einzurichten, dass mit möglichst geringem Maischraum möglichst viel Spiritus erzeugt wird (Dickmaischen). Die Steuer war ziemlich gering und betrug auf den Hektoliter 100 procentigen Alkohol etwa 16 Mark. Seit 1887 besteht, nachdem die Absicht der Regierung, ein staatliches Monopol einzuführen, an der Stimmung weiter Kreise der Bevölkerung und der Volksvertretung gescheitert war, ein neues Steuergesetz, wonach nur noch in den kleineren landwirthschaftlichen Brennereien die Maischraumsteuer, in den grösseren gewerblichen Brennereien dagegen eine in ihrer Höhe entsprechende Fabrikatsteuer erhoben wird. Dazu kommt eine Verbrauchsabgabe von 50 bezw. 70 Mark für 1 Hektoliter abs. Alkohol; der niedere Satz wird für die $4^1/_2$ l auf den Kopf der Bevölkerung nicht überschreitende Produktion, der höhere Satz für das darüber hinaus producirte Quantum erhoben. Die Einnahme des Staates aus der Spiritus-Steuer hat sich durch das neue Gesetz erheblich vermehrt. Ob eine Einschränkung des Branntweingenusses dadurch erreicht ist, bedarf noch genauerer Feststellung. — Frankreich hat Fabrikat- und Verbrauchssteuer, Russland Fabrikatsteuer; in England wird eine hohe Verbrauchsabgabe entrichtet, die Schweiz hat das Staats-Monopol eingeführt. — Ueber die Denaturirung des Spiritus, welcher steuerfrei bleiben soll, s. S. 179. —

Der industriell hergestellte Alkohol wird, wie bereits erwähnt, durch einen Gährungsprocess von Zuckerarten gewonnen. Man pflegt unter der Bezeichnung „Gährungen" gewisse Zersetzungsprocesse organischer Substanzen zusammenzufassen, welche die Anwesenheit von bestimmten an der Reaction scheinbar selbst sich nicht betheiligenden Stoffen (Gährungserzeuger) zur Voraussetzung haben und die Eigenthümlichkeit besitzen, dass eine verhältnissmässig sehr geringe Menge des betreffenden Gährungserzeugers eine sehr grosse Menge des zu zersetzenden Stoffes umwandeln kann[2]. Die Gährungserzeuger nennt man Fermente, und man unterscheidet zwischen geformten und ungeformten Fermenten. Erstere sind organisirte lebende Wesen (Mikroorganismen); sie ernähren sich in der gährenden Flüssigkeit und pflanzen sich darin fort; ihre Function beim Gährungsprocess hängt mit ihrem Lebensprocess unmittelbar zusammen, ihre Wirksamkeit erlischt mit dem Absterben. Die unter

[1] Vgl. F. Fischer's Jahresber. d. chem. Technologie **1889**, 1105.

[2] Ausführlichere Behandlung der Gährungserscheinungen s. in Ad. Mayer's Lehrbuch der Gährungschemie. 3. Aufl. (Heidelberg 1879).

der Einwirkung von organisirten Fermenten verlaufenden Gährungen sind demnach physiologische Vorgänge. Dagegen sind die ungeformten Fermente, die man auch wohl Enzyme nennt, bestimmte chemische Verbindungen, welche den Eiweissstoffen nahe zu stehen scheinen; ihre Zusammensetzung indess ist noch nicht mit Sicherheit erkannt, ihre Wirkungsweise ist vorläufig völlig räthselhaft. Zu ihnen gehört z. B. die Diastase, deren verzuckernde Wirkung auf die Stärke gleich zu besprechen sein wird.

Die Zersetzungen, welche durch geformte Fermente bewirkt werden, sind in ihrem Verlauf ganz abweichend von denjenigen, welche durch chemische Agentien herbeigeführt werden können; dagegen stehen die Wirkungen der ungeformten Fermente den gewöhnlichen chemischen Umsetzungen viel näher. Die Zersetzung des Zuckers z. B. in Alkohol und Kohlensäure, wie sie durch die Lebensthätigkeit des Hefepilzes bewirkt wird, — oder auch nur eine ihr ähnliche Zersetzung — kann auf rein chemischem Wege überhaupt nicht eingeleitet werden[1]; dieselbe Wirkung aber, welche die Diastase auf die Stärke ausübt, lässt sich durch Erwärmen mit verdünnten Säuren erzielen. Es erscheint demnach nicht zweckmässig, zwei so durchaus verschiedenartige Erscheinungsgruppen durch dasselbe Wort zu bezeichnen; rationeller ist es, die von Mikroorganismen verursachten Zersetzungsprocesse als eigentliche „Gährungserscheinungen" von den „chemischen Fermentwirkungen" zu unterscheiden.

Die geistige Gährung des Zuckers ist ein unter der Einwirkung eines geformten Ferments verlaufender Process; ihr Zusammenhang mit dem Leben eines pflanzlichen Organismus ist zuerst fast gleichzeitig von Cagniard de la Tour[2] und von Schwann[3] richtig erkannt worden (1836). Doch haben die Beobachtungen dieser Forscher lange Zeit nicht die ihnen gebührende Beachtung gefunden, da sie der von Liebig aufgestellten und eifrig vertheidigten mechanisch-chemischen Gährungstheorie entgegenstanden. Erst seit den umfassenden, von 1857 ab fortgesetzten Untersuchungen Pasteur's[4] ist der ursächliche Zusammenhang zwischen der Alkoholgährung und dem Lebensprocess des Hefepilzes (Saccharomyces) allgemein anerkannt. Finden sich Hefepilze in einer Flüssigkeit, welche alle zu ihrer Ernährung nothwendigen Bestandtheile — Zucker, anorganische Salze, stickstoffhaltige Verbindungen (Eiweissstoffe oder Ammoniaksalze) — enthält, so tritt eine rasche Vermehrung der Pilze und Alkoholgährung ein, vorausgesetzt dass die Temperatur nicht unter

[1] Die Alkoholbildung, welche nach Berthelot (Compt. rend. **87**, 951) in Glukose-Lösungen unter dem Einfluss von Wechselströmen eintreten soll, ist bisher wohl weder sicher genug erwiesen, noch als ein der Gährung analoger Vorgang erkannt.

[2] Ann. ch. [2] **68**, 206.

[3] Pogg. **41**, 184.

[4] Compt. rend. **45**, 1032.

+3 bis 4° und nicht über +40° liegt. Die Zersetzung des Zuckers erfolgt nicht streng nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2,$$
$$\text{bezw. } C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4C_2H_6O + 4CO_2;$$

neben Alkohol und Kohlensäure sind kleine Mengen von Bernsteinsäure (auf 100 Th. Zucker durchschnittlich 0·4 bis 0·7 Th.) und Glycerin (2·5 bis 3·6 %) normale Gährungsprodukte. Es entstehen ferner stets bei den alkoholischen Gährungen der Praxis andere Verbindungen als Nebenprodukte: Homologe des Aethylalkohols, Fettsäuren, zusammengesetzte Aether, Aldehyd. Man fasst diejenigen Nebenprodukte, welche höher als der Aethylalkohol sieden und demnach bei der unten näher zu besprechenden Destillation des Rohprodukts den Nachlauf bilden, gewöhnlich unter der Bezeichnung Fuselöl zusammen; die Fuselöle von verschiedenem Rohmaterial sind verschieden zusammengesetzt; manche — wie z. B. das Weinfuselöl — haben angenehmen Geruch und Geschmack und ertheilen den sie enthaltenden Getränken (z. B. Cognac) ihren Werth, andere Fuselöle — wie das Korn- und Kartoffelfuselöl — riechen widrig und unangenehm. Die Bedingungen ihrer Entstehung sind noch nicht klargestellt.

Als wichtigster Rohstoff der Spritbrennerei wurde oben die Kartoffel bezeichnet; es gilt dies wenigstens für Deutschland, und die Gewinnung des Spiritus aus Kartoffeln sei daher zunächst besprochen. Die Kartoffel enthält an sich nicht den Zucker, aus welchem durch Gährung Alkohol erzeugt werden kann, wohl aber in grosser Menge ein Material, welches leicht in gährungsfähigen Zucker übergeführt werden kann. Es ist dieses das Stärkemehl $(C_6H_{10}O_5)_x$, welches unter der Einwirkung der Diastase — eines ungeformten Ferments, das sich im Malz (der keimenden Gerste) findet — in einen Maltose genannten Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ (etwa 80 %) und in Maltodextrin $C_{36}H_{62}O_{31}$ (etwa 20 %) zerfällt; ersterer ist direct gährungsfähig, während das Maltodextrin an sich durch Hefe zwar nicht vergohren wird, bei der langen Dauer des Gährungsprocesses aber durch eine Nachwirkung der noch vorhandenen Diastase doch in eine gährungsfähige Zuckerart verwandelt zu werden scheint und daher auch in die Gährung hineingezogen wird. Bei der Spriterzeugung handelt es sich demnach zunächst um die Verzuckerung der Stärke durch Diastase. Die Kartoffeln werden in geschlossenen Apparaten mit gespanntem Dampf von 140—150° behandelt, nach der Dämpfung lässt man die Füllung plötzlich durch ein Ventil austreten; der Druck gleicht sich nun mit dem der Atmosphäre aus, und aus dem überhitzten Zellsafte der Kartoffel entwickelt sich gewaltsam Dampf, wodurch die Kartoffeln in eine homogene dünnbreiige Masse verwandelt werden. Es folgt nun die Einmaischung dieses stärkemehlhaltigen Materials mit dem zur Verzuckerung dienenden Malz, welche in mit Rührwerken versehenen Apparaten (Maischbottichen) geschieht. Für die

Verzuckerung ist am günstigsten eine Temperatur von 60—62°; sie kann in 20 Minuten beendigt sein. Die Temperatur wird darauf entweder im Maischbottich selbst oder seltener in besonderen Kühlapparaten auf etwa 15° herabgesetzt, und die Maische kann nun zur Gährung angestellt werden, zu welchem Zwecke sie in den Gährbottichen mit der nöthigen Menge von Hefe, die in den Brennereien jedesmal besonders gezüchtet wird (Kunsthefe), versetzt wird. Die Gährung bringt eine bedeutende Wärmeentwicklung mit sich; es ist daher zweckmässig, die Gährbottiche mit Kühlvorrichtungen zu versehen, um die Temperatur reguliren zu können. Eine Temperatursteigerung über 33° würde der Lebensthätigkeit der Hefe sehr nachtheilig sein und die Alkoholausbeute sehr beeinträchtigen, dagegen gerade das Eintreten anderer Gährungsprocesse begünstigen. Der Zucker erleidet nämlich unter dem Einfluss anderer Gährungserreger, als des Hefepilzes, die „Milchsäuregährung“ und „Buttersäuregährung“. In der Luft finden sich nun bekanntlich die verschiedensten Mikroorganismen verbreitet; es könnten daher leicht auch die Fermente der Milchsäure- und Buttersäuregährung in die Maische gelangen und, wenn sie darin günstige Lebensbedingungen vorfinden, jene Gährungen, welche der Spiritusfabrikant natürlich zu vermeiden hat, einleiten. Nun sind für die Entwickelung dieser fremden Fermente gerade höhere Temperaturen günstig; das Temperaturoptimum des Milchsäureferments liegt bei 40—50°, dasjenige des Buttersäureferments bei 30—40°. Es ist daher namentlich in der ersten Zeit des Gährprocesses, so lange die Maische noch viel unzersetzten Zucker enthält, das Eintreten höherer Temperaturen zu vermeiden.

In der vergohrenen Maische sind nun neben den durch die Gährung nicht veränderten Bestandtheilen des Rohmaterials — Fasern, Eiweissstoffe, organische Salze u. s. w. — die Gährungsprodukte Alkohol, Fuselöl, Bernsteinsäure und Glycerin in wässriger Lösung vorhanden. Der Alkoholgehalt einer durch Gährung erhaltenen Flüssigkeit kann niemals den Betrag von 14 % übersteigen, da in alkoholreicheren Flüssigkeiten die Lebensthätigkeit der Hefe erlischt; auch ist der anfängliche Zuckergehalt der Branntweinmaischen niemals so gross, dass nach vollständiger Vergährung diese Grenze erreicht ist. Durch einen Destillationsprocess wird nun der Alkohol mit den anderen flüchtigen Bestandtheilen von den nichtflüchtigen Bestandtheilen der vergohrenen Maische getrennt, und man ist dabei natürlich bestrebt, ein Destillat zu erhalten, welches die gesammte Menge des erzeugten Alkohols neben einer möglichst geringen Menge von Wasser enthält. Man erreicht diesen Zweck durch Apparate, in denen das Princip der Rectification und Dephlegmation angewendet wird. Die alkoholhaltigen Dämpfe, welche in einem Theile des Apparats sich entwickeln, werden gezwungen, sich in einem anderen Theile zu condensiren; die condensirte Flüssigkeit wird nun durch nachströmenden Dampf von neuem zur Destillation gebracht; bei dieser zweiten Destillation entwickelt sich ein alkoholreicherer Dampf

als bei der ersten; vermittelst einer solchen mehrmaligen Wiederholung von Condensation und Wiederverdampfung im gleichen Apparat gelingt es, durch **eine** Operation einen ziemlich starken Alkohol (durchschnittlich von 90 $^0/_0$) aus der Maische herauszudestilliren. Sehr gebräuchlich ist hierfür der in Fig. 56 abgebildete Apparat von PISTORIUS. Aus der Destillirblase *A* gehen die Dämpfe in die zweite Blase *B*, aus letzterer in den „Vorwärmer" *D*, welcher aus zwei Abtheilungen besteht; die innere (*C*) enthält Maische, durch die äussere Abtheilung streichen die Dämpfe, indem sie sich theilweise darin condensiren, und gelangen schliesslich in den „Becken-Apparat" *E*, welchen sie in der Richtung der Pfeile durchströmen müssen; hier findet wieder beträchtliche Condensation statt, und die condensirte Flüssigkeit fliesst theils zurück, theils wird sie schon im Beckenapparat durch den nachströmenden Dampf wieder verdampft. Der starke Alkoholdampf gelangt endlich durch das Rohr *F* in den Condensationsapparat. Ist aus der Blase *A*

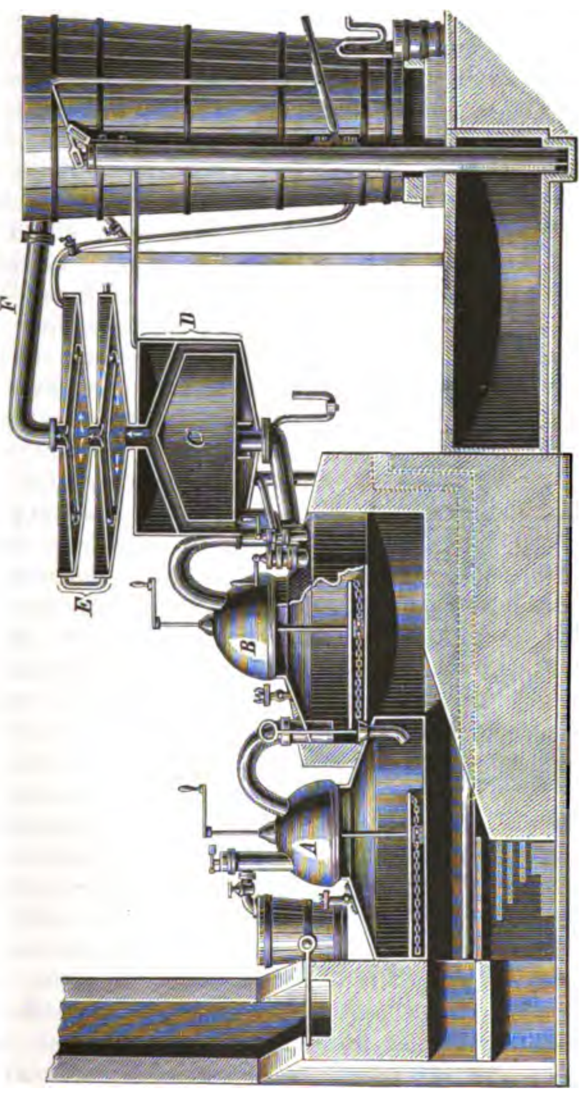
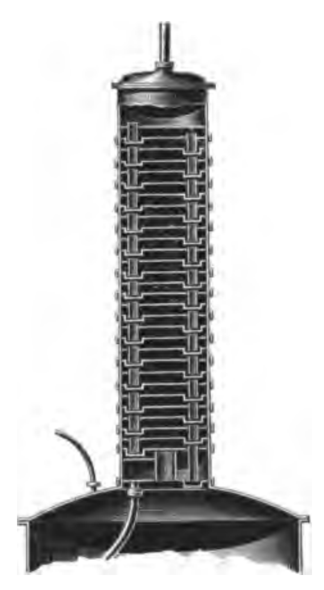


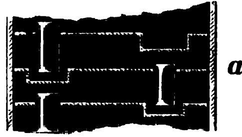
Fig. 56. Apparat von PISTORIUS zur Destillation der Maische.

aller Alkohol ausgetrieben, so wird sie entleert und mit dem Inhalt der Blase *B* gefüllt, während die Maische aus dem Vorwärmer *C* nach *B* geschafft, und der Vorwärmer mit frischer Maische beschickt wird. — Die durch Destillation vom Alkohol befreite Maische nennt man „Schlempe";

sie enthält die Asche und die durch die Gährung nicht veränderten Nährstoffe der Kartoffel, ferner die nicht flüchtigen Gährungsprodukte (Glycerin, Bernsteinsäure) und wird als Viehfutter benutzt.

Der „Rohspiritus“, wie er auf diese Weise erhalten wird, ist noch von Fusel begleitet und muss daher für viele Zwecke — wie für die Darstellung besserer Trinkbranntweine, zum Verschneiden des Weines — noch einer Reinigung unterworfen werden[1]. Die Verwandlung in „Feinsprit“ wird nur ganz ausnahmsweise in den Brennereien selbst ausgeführt; in der Regel geschieht sie in besonderen Spiritus-Raffinerien, welche an den grossen Handelsorten ihren Sitz haben. Zur Entfuselung wird der Rohsprit zunächst, nachdem er durch Wasser bis zur Stärke von etwa 50 % verdünnt ist, über Holzkohle filtrirt. Durch die Verdünnung wird ein Theil der hochsiedenden Beimengungen, welche in Wasser nicht löslich sind, in feinen Tröpfchen abgeschieden, welche bei der Filtration an den Flächen und in den Poren der Holzkohle hängen bleiben; die Holzkohle wirkt ferner durch ihr Absorptionsvermögen für übelriechende Stoffe, vielleicht auch dadurch, dass die an ihrer Oberfläche verdichtete Luftmenge Verunreinigungen des Rohspiritus durch Oxydation zerstört. Auf die Filtration folgt eine sehr sorgfältige Rectification, bei welcher zunächst ein aus dem sehr leicht flüchtigen Acetaldehyd bestehender „Vorlauf“ abgesondert wird; nach dem Vorlauf fängt man hochgrädigen Feinsprit (von etwa 96 %), dann Secundasprit (von 90—94 %), darauf schwächeren Sprit, welcher wieder in den Betrieb zurückkehrt, und endlich den Nachlauf auf, welcher die hochsiedenden Beimengungen (homologe Alkohole, Fettsäureester) enthält. Die zur Rectification benutzten Destillirapparate bestehen stets aus einer Destillirblase, auf welche eine Rectificircolonne von sehr mannigfaltiger Construction aufgesetzt ist. Fig. 57 giebt eine gebräuchliche Einrichtung einer solchen Colonne wieder; sie besteht aus einer grossen Zahl von einzelnen Abtheilungen (zwei derselben sind in Fig. 57*a* in grösserem Massstab abgebildet), welche durchlöcherte Böden besitzen; jede einzelne derselben ist — abwechselnd an der rechten und linken Seite — mit einem Abflussrohr versehen, welches





a

Fig. 57. Spiritus-Rectificircolonne.

[1] Ueber neuere Vorschläge zur Reinigung des Spiritus vgl. Chem. Industrie **13**, 106.

sich so weit über den Boden erhebt, dass immer nur eine dünne Flüssigkeitsschicht auf demselben befindlich ist. Während der Destillation bedecken sich die Böden mit condensirter Flüssigkeit, welche durch den nachströmenden Dampf beständiger Rectification unterworfen wird.

Absoluter Alkohol wird im Grossen durch Entwässern von hochgrädigem Feinsprit mit Aetzkalk oder gewöhnlicher mit Chlorcalcium hergestellt. Er findet Verwendung zur Darstellung von Lacken.

Um den rectificirten Alkohol auf einen Gehalt an Amylalkohol (Fuselöl) zu untersuchen, spült man ein grosses Becherglas mit etwa 5 ccm des Alkohols aus und schwenkt es mehrmals in der Luft umher; der Aethylalkohol verdunstet dabei sehr rasch und der etwaige Fuselgeruch macht sich deutlich bemerkbar. — Quantitativ kann man das Fuselöl auf capillarimetrischem Wege bestimmen durch Ermittelung der Steighöhe in capillaren Röhren oder durch Ermittelung der Tropfenzahl im Stalagmometer[1] (vgl. S. 158). Gewöhnlich wird indess das Verfahren von Roese-Stutzer-Reitmeyer-Herzfeld angewendet, welches darauf beruht, dass Chloroform einem Gemisch von 30-procentigem Alkohol und Fuselöl das letztere beim Schütteln entzieht und dadurch sein Volum vermehrt. In einem eigens dafür construirten Apparat wird eine bestimmte Chloroformmenge mit 100 ccm des auf 30 Vol.-Proc. verdünnten, zu untersuchenden Alkohols durchgeschüttelt, und die Zunahme der Chloroformschicht, deren Absitzen man durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure erleichtert, abgelesen; eine Tabelle giebt an, welcher Fuselölgehalt einer bestimmten Volumvermehrung entspricht[2]. — Der Gehalt an Fuselöl ist von besonderer Wichtigkeit für die Trinkbranntweine wegen des nachtheiligen Einflusses, welchen der Amylalkohol und die höheren Alkohole auf die Gesundheit ausüben. Ein Gehalt von 3 % Fuselöl wirkt entschieden giftig; die deutschen Trinkbranntweine enthalten indess höchstens 0·3—0·6 %, in der Regel bedeutend weniger[3]; bei einem so geringen Gehalt kommt die Schädlichkeit des Fuselöls gegenüber der des Aethylalkohols selbst kaum mehr in Betracht.

Der Spritgewinnung aus Kartoffeln sehr ähnlich ist die Herstellung von Alkohol aus Getreidearten (Kornbranntwein). Auch hier geht man von einem stärkemehlhaltigen Material aus, dessen Stärkegehalt zunächst durch Diastase verzuckert wird. In England wird fast aller Alkohol aus Getreide gewonnen. Man verwendet nur selten eine Getreidesorte allein; in England mischt man meist Gerste mit Weizen oder Hafer, in Deutschland benutzt man vorzugsweise Roggen unter Zusatz von Gerste („Kornbranntwein"); in Ungarn und Italien, besonders aber in Amerika, wird Mais zur Spritbereitung angewendet. In Ostindien wird aus Reis der Arrac gewonnen.

Während bei der Alkoholgewinnung aus Kartoffeln und Getreide ein stärkemehlhaltiger Rohstoff den Ausgangspunkt bildet, liegt der Spiritusfabrikation aus Zuckerrüben ein zuckerhaltiges Ausgangs-

---

[1] J. Traube, Ber. **19**, 892; **20**, 2644.

[2] Näheres s. in Horn's Anleitung zur chem.-techn. Analyse organ. Stoffe (Wien 1890) S. 95—99. — Ausführliche Darlegung und Kritik der Methoden zur Untersuchung des Branntweins auf Fuselöl vgl. in den Arbeiten aus dem kais. Gesundheitsamte **4**, 109 (von Sell) und **5**, 373 (von Windisch).

[3] Vgl. die Tabelle in den Arbeiten a. d. kais. Gesundheitsamte **4**, 216—218.

material zu Grunde. Die in der Zuckerrübe enthaltene Zuckerart — der Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ — ist zwar an sich nicht gährungsfähig, wird aber durch ein in der Hefe sich findendes ungeformtes Ferment, das Invertin, in zwei gährungsfähige Zuckerarten — Dextrose und Lävulose — zerlegt (Inversion des Rohrzuckers, vgl. Näheres in dem Kap. „Zuckerarten"):

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Rübenspiritus wird in Frankreich im grössten Massstabe erzeugt. In Deutschland stand der Benutzung der Rüben die nach dem Maischraum sich richtende Besteuerung des Spiritus entgegen; es ist nicht möglich, mit Rüben den Maischraum so hoch auszunutzen wie mit Kartoffeln. Der Rübensprit ist schwerer zu reinigen als der Kartoffelsprit. — Hierher gehört ferner die Verwerthung der Melasse — des bei der Rübenzuckerfabrikation bleibenden unkrystallisirbaren Rückstands, der noch reichliche Mengen Rohrzucker enthält, — zur Gewinnung von Spiritus. Das Fortbestehen dieser nicht unbedeutenden Industrie erscheint fraglich, seitdem die Methoden zur Entzuckerung der Melasse sich immer mehr Eingang in der Zuckertechnik verschaffen, und sich der Werth der Melasse dadurch erheblich gesteigert hat.

Durch Vergährung der indischen Rohrzuckermelasse wird in den englischen Colonien der durch sein eigenthümliches Aroma ausgezeichnete Rum gewonnen. Im Anschluss daran sei die Erzeugung von Branntweinsorten, welche durch ihren angenehmen Geschmack und ihr Aroma geschätzt sind, aus Obst erwähnt. Im Schwarzwald wird in grossem Umfang die Erzeugung von Kirschwasser aus der schwarzen Waldkirsche betrieben, in Böhmen fabricirt man den Sliwowitz aus Zwetschen, indem man den Fruchtbrei zugleich mit den gröblich zerkleinerten Kernen der freiwilligen Gährung überlässt und darauf abdestillirt. — Durch Destillation von Wein gewinnt man den Cognac; doch ist der grösste Theil des gegenwärtig im Handel sich findenden Cognacs durch Vermischen von Kartoffelsprit mit künstlichem Weinöl hergestellt. — Der Alkoholgehalt der Trinkbranntweine[1] schwankt meistens zwischen 40—50 Vol.-Proc., geht jedoch auch bis zu 70 % hinauf.

Die Gewinnung der alkoholhaltigen Getränke (Bier, Wein) durch geistige Gährung ohne darauffolgende Destillation wird in dem Kapitel „Nahrungs- und Genussmittel" (Band II) besprochen werden.

Bei weitem die grösste Menge des producirten Alkohols wird gegenwärtig vertrunken. Die Einschränkung des Branntweingenusses muss als eine der wichtigsten Aufgaben bezeichnet werden, welcher sich im Interesse der Volkswohlfahrt die Regierungen sowohl wie der Einzelne

[1] Vgl. König, Chem. Zusammensetzung d. menschl. Nahrungs- u. Genussmittel, 3. Aufl. (Berlin 1889), I.

zu widmen haben[1]. Wohl hat man dem Alkohol nützliche Wirkungen, wie Erhöhung des Wärmegefühls und der Leistungsfähigkeit, Förderung der Verdauung zuschreiben wollen; man hat behauptet, dass durch die bei der Verbrennung des Alkohols im Körper erzeugte Wärme dem Arbeiter zum Theil Ersatz für wirkliche Nahrungsstoffe geboten würde. Aber wenn auch vielleicht derartige nützliche Wirkungen bei mässigem Alkoholgenuss in geringem Umfang zuzugeben sind, so verschwinden sie völlig gegen die furchtbaren Folgen — Krankheiten, sittliche Verrohung, Verarmung —, welche das gewohnheitsmässige Branntweintrinken heute namentlich unter den niederen Klassen der civilisirten Nationen äussert. Fast eben so sehr zu beklagen ist, dass auch uncivilisirte Völkerschaften zum Branntweingenuss verführt und ihrem Untergange dadurch nahe gebracht werden. Gegenwärtig gehen namentlich nach Afrika grosse Mengen von Trinkbranntwein und bringen dort den Eingeborenen Verderben.

Aber auch zu culturfreundlichen gewerblichen Zwecken werden erhebliche Mengen Alkohol verwendet. Alkohol dient zur Herstellung von Essig, als Lösungsmittel für Lacke, Firnisse, Farben, zur Darstellung von Theerfarbstoffen und mehreren wichtigen pharmaceutischen Präparaten, wie Chloroform, Iodoform, Chloral, in den Haushaltungen zum Brennen und Putzen, in Sammlungen zum Conserviren anatomischer Präparate u. s. w.

Nur der zum Trinken bestimmte Alkohol soll versteuert werden, der für andere Zwecke zu benutzende Alkohol ist steuerfrei, nachdem er durch gesetzlich vorgeschriebene Zusätze zum Trinken untauglich gemacht, „denaturirt“ ist. An das Denaturirungsmittel muss die Anforderung gestellt werden, dass es den Alkohol ungeniessbar macht, seine Verwendung zu technischen Zwecken aber nicht schädlich beeinflusst und sich ferner nicht durch einfache Operationen wieder aus dem Alkohol herausschaffen lässt. In Deutschland ist auf 100 Liter Alkohol ein Zusatz von 2·5 Liter eines Gemisches aus 4 Th. Holzgeist und 1 Th. Pyridinbasen vorgeschrieben (einigen Industrien ist die Benutzung bestimmter anderer Denaturirungsmittel gestattet); dieses Denaturirungsmittel hat zu vielfachen Klagen Anlass gegeben, namentlich weil bei der Verwendung des Spiritus zu Brennzwecken in den Haushaltungen der Geruch der Pyridinbasen lästig empfunden wird. Doch scheinen diese Beschwerden allmählich zu verstummen, und sie haben in Deutschland zu einer Aenderung der Denaturirungsvorschriften nicht geführt[2].

---

[1] Vgl. über die Alkoholfrage: Bunge, Lehrb. d. physiol. u. pathol. Chemie (Leipzig, 2. Aufl. 1889), p. 124.

[2] Vgl. Chem. Ztg. Rep. 1889, 152 u. 357. — F. Fischer's Jahresber. d. chem. Technologie **1889**, 593 ff.

Drittes Kapitel.

Alkylverbindungen, deren Alkylrest an Halogenatome oder an Sauerstoff gebunden ist.

(Chlor-, Brom-, Jod- und Fluoralkyle. Einfache und gemischte Aether. Mineralsäureester.)

In den Alkoholen haben wir Verbindungen kennen gelernt, deren Moleцüle die einwerthigen Reste der Grenzkohlenwasserstoffe (Alkylreste, vgl. S. 121) an eine Hydroxylgruppe gebunden enthalten. Von den Alkoholen ausgehend, kann man durch directen oder indirecten Austausch der Hydroxylgruppe eine grosse Zahl von anderen Verbindungen gewinnen, welche alle den Alkylrest noch unverändert enthalten. Man kann diese Abkömmlinge der Alkohole daher sämmtlich als „Alkylverbindungen" bezeichnen; sie zerfallen in folgende Gruppen:

1. Verbindungen, deren Alkylrest an Halogenatome (oder an Fluor) gebunden ist. (Halogenalkyle.)
2. Verbindungen, deren Alkylrest an Sauerstoff gebunden ist. (Aether, Säureester.)
3. Verbindungen, deren Alkylrest an Schwefel gebunden ist. (Mercaptane, Sulfide, Sulfonsäuren etc.)
4. Verbindungen, deren Alkylrest an Stickstoff gebunden ist. (Amine, Hydrazine, Nitrokohlenwasserstoffe etc.)
5. Verbindungen, deren Alkylrest an andere Metalloïd-Atome gebunden ist. (Phosphine, Arsen-, Bor-, Silicium- etc. -Verbindungen.)
6. Verbindungen, deren Alkylrest an Metallatome gebunden ist. (Metallorganische Verbindungen.)

Unter diesen Verbindungen sind die Halogenalkyle besonders wichtig, da sie einerseits direct aus den Alkoholen sehr leicht gewinnbar, andererseits mannigfacher Umsetzungen fähig sind, und man daher durch ihre Vermittelung die Alkylreste in die verschiedenartigsten Verbindungsformen überführen kann. Hierdurch rechtfertigt sich ihre Besprechung an erster Stelle.

I. Halogenalkyle.

Allgemeine Zusammensetzung: $C_nH_{2n+1}Cl$, $C_nH_{2n+1}Br$, $C_nH_{2n+1}J$.

Bildungsweisen. Man erhält die Halogenalkyle am leichtesten aus den ihnen entsprechenden einwerthigen Alkoholen der Grenzreihe durch Austausch der Hydroxylgruppe gegen Halogen. Dieser Austausch kann entweder durch Erhitzen der Alkohole mit Halogenwasserstoffsäuren unter Wasserabspaltung:

$$C_nH_{2n+1} \cdot OH + H\,Cl = H \cdot OH + C_nH_{2n+1}Cl$$

oder durch Einwirkung von Halogenverbindungen des Phosphors auf die Alkohole bewirkt werden:

$$3C_nH_{2n+1}\cdot OH + PJ_3 = P(OH)_3 + 3C_nH_{2n+1}J.$$

Während erstere Reaction längeres Erhitzen erfordert, verläuft die Einwirkung der Phosphorhalogen-Verbindungen heftig und fast momentan. Beide Reactionen gestatten indess keine völlig quantitative Ueberführung des Alkohols in Halogenalkyl; der Umsetzung von Alkohol mit Halogenwasserstoff entgegen wirkt, wenn die Reactionsprodukte Wasser und Halogenalkyl in beträchtlicherer Menge gebildet sind, die umgekehrte Umsetzung:

$$C_nH_{2n+1}\cdot Cl + H\cdot OH = HCl + C_nH_{2n+1}\cdot OH;$$

es ist daher die Anwendung eines grossen Ueberschusses von Halogenwasserstoff erforderlich, um eine möglichst vollständige Umwandlung des Alkohols zu erzielen. — Der glatte Verlauf der Reaction zwischen Phosphorhalogen-Verbindungen und Alkoholen andererseits wird beeinträchtigt durch Nebenreactionen, in welchen sich esterartige Verbindungen der Phosphorsäuren bilden (vgl. S. 209), z. B.:

$$PCl_3 + 3C_2H_5\cdot OH = P(O\cdot C_2H_5)_3 + 3HCl.$$

Für die Gewinnung der Chloride nach der ersten Methode hat sich in der Methyl- und Aethyl-Reihe ein Zusatz von Chlorzink als besonders vortheilhaft erwiesen; man löst das Chlorzink in dem betreffenden Alkohol auf, leitet Salzsäuregas bis zur Sättigung ein und erhitzt[1] (vgl. die Darstellung des Chloräthyls, S. 188). In den höheren Reihen bietet der Chlorzink-Zusatz keinen Vortheil[2]; auch treten bei seiner Anwendung leicht theilweise Umlagerungen ein, indem neben der Hauptreaction durch Wasserentziehung eine Bildung von Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe stattfindet, an welche sich dann Anlagerung des Chlorwasserstoffs unter Entstehung eines isomeren Chlorids schliessen kann[3], z. B.:

$$C_5H_{11}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH - H_2O = C_5H_{11}\cdot CH:CH_2$$
$$C_5H_{11}\cdot CH:CH_2 + HCl = C_5H_{11}\cdot CHCl\cdot CH_3$$

(vgl. auch S. 163). — Derartige Umlagerungen treten auch häufig bei der Gewinnung von Alkyljodiden aus Alkoholen und Jodwasserstoff ein.

Die Methode der Einwirkung von Phosphorhalogen-Verbindungen wird besonders häufig zur Darstellung der Bromide und Jodide angewendet. Es ist hierbei nicht nöthig, von den fertigen Brom- bezw. Jodverbindungen des Phosphors auszugehen, sondern man kann die Bildung und Zersetzung der Phosphorhalogen-Verbindung in einer und derselben Operation bewirken, indem man zu dem Gemisch des Alkohols

[1] Groves, Ann. 174, 372. — Krüger, J. pr. [2] 14, 195.
[2] Malbot u. Gentil, Ann. ch. [6] 19, 405.
[3] Schorlemmer, Ann. 177, 301.

mit rothem Phosphor allmählich die nöthige Menge Brom bezw. Jod zufügt, z. B.:

$$3C_2H_5\cdot OH + 3J + P = 3C_2H_5J + P(OH)_3.$$

Aus mehrwerthigen Alkoholen erhält man durch Erhitzen mit Jodwasserstoffen secundäre Alkyljodide, indem an Stelle einer mittelständigen Hydroxylgruppe ein Jodatom tritt, während alle anderen Hydroxylgruppen durch Wasserstoff ersetzt werden; aus dem Glycerin $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH)$ wird z. B. in dieser Weise Isopropyljodid $CH_3\cdot CHJ\cdot CH_3$ dargestellt (vgl. S. 146 u. 188).

Die Halogenalkyle werden ferner häufig durch Addition von Halogenwasserstoff an Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe gewonnen:

$$CH_2{:}CH_2 + HBr = CH_3\cdot CH_2Br.$$

Die Homologen des Aethylens geben in dieser Reaction nicht primäre, sondern secundäre oder tertiäre Halogenalkyle, da die Anlagerung so erfolgt, dass das Halogenatom an das mit weniger Wasserstoff beladene Kohlenstoffatom tritt, z. B.

$$CH_3\cdot CH:CH_2 + HJ = CH_3\cdot CHJ\cdot CH_3;$$
$$(CH_3)_2C:CH_2 + HCl = (CH_3)_2CCl\cdot CH_3.$$

Es beruht hierauf die schon öfter erwähnte Bildung von secundären oder tertiären Halogenalkylen aus primären Alkoholen (vgl. S. 163 u. 181).

Von theoretischem Interesse ist endlich die Bildung von Chloralkylen und Bromalkylen durch directe Substitution der Grenzkohlenwasserstoffe:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl;$$
$$CH_3\cdot(CH_2)_3\cdot CH_2\cdot CH_3 + Br_2 = CH_3\cdot(CH_2)_3\cdot CHBr\cdot CH_3 + HBr.$$

Die Substitution wird durch Operiren im Sonnenlichte befördert. Als Darstellungsmethode ist diese Bildungsweise nicht empfehlenswerth, einerseits weil die reinen Grenzkohlenwasserstoffe kein leicht zugängliches Ausgangsmaterial darstellen, andererseits weil die Chlorirung und Bromirung nicht zu einheitlichen Produkten führt. Bei der Einführung von Chlor z. B. entstehen stets zugleich primäre und secundäre Chloride[1]; aus normalem Pentan wird

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Cl \text{ und } CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_3;$$

bei der Bromirung liefern die normalen Paraffine hauptsächlich secundäre Bromide von der Formel $C_nH_{2n+1}\cdot CHBr\cdot CH_3$ (vgl. obige Gleichung) neben anderen Produkten[2]. Auch geht die Substitution leicht über die Bildung von Monosubstitutions-Produkten hinaus, namentlich wenn man die Halogene auf die flüssigen Kohlenwasserstoffe wirken lässt und ihre Einwirkung durch Gegenwart von Jod (s. S. 129) befördert; die Bildung der höheren Substitutionsprodukte wird dagegen fast ganz vermieden, wenn man die Halogene auf die Kohlenwasserstoffe in Dampfform ein-

[1] SCHORLEMMER, Ann. **161**, 263. [2] SCHORLEMMER, Ann. **188**, 249.

wirken lässt. — Die Einführung von Jod in die Grenzkohlenwasserstoffe durch Substitution gelingt überhaupt nicht.

Allgemeine Charakteristik. Bis auf die drei bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Verbindungen Chlormethyl, Chloräthyl und Brommethyl sind die Halogenalkyle der niederen und mittleren Reihen ölige Flüssigkeiten, welche in Wasser fast unlöslich, mit Alkohol und Aether dagegen meist in jedem Verhältniss mischbar sind. Die höchsten Glieder sind bei gewöhnlicher Temperatur feste Substanzen von salbenartiger Beschaffenheit; in kaltem Alkohol und Aether lösen sie sich kaum. Die Halogenalkyle sind farblos, die Jodide färben sich indess durch geringe Zersetzung leicht etwas röthlich. Sie besitzen meist einen angenehm süsslichen Geruch. Sie sind brennbar; Chlormethyl und Chloräthyl geben eine grüngesäumte Flamme. Der Siedepunkt der Bromide liegt durchschnittlich um 20—25°, derjenige der Jodide um 40—60° höher, als der Siedepunkt der entsprechenden Chloride. Ebenso besitzen die Jodide das höchste, die Chloride das geringste specifische Gewicht. Das specifische Gewicht sinkt in den homologen Reihen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt, da der das specifische Gewicht erhöhende Einfluss des Halogenatoms um so mehr zurücktritt, je grösser das Molecül wird. Die folgende Tabelle (Nr. 6 auf S. 184) enthält für eine Anzahl von Halogenalkylen der ersten 8 Reihen die Siedepunkte und specifischen Gewichte.

Das Halogenatom besitzt in diesen Verbindungen eine verhältnissmässig grosse Beweglichkeit, vermöge welcher sein Austausch gegen andere Atome oder Atomgruppen in einer Reihe von doppelten Umsetzungen möglich wird. Diese Reactionsfähigkeit ist am grössten bei den Jodiden (vgl. S. 123 u. 143), am schwächsten bei den Chloriden. Während z. B. Jodäthyl schon in der Kälte mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung einen Niederschlag von Jodsilber giebt und Bromäthyl ebenfalls mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung wenigstens beim Erwärmen reagirt, tritt zwischen Chloräthyl und Silbernitrat in alkoholischer Lösung selbst bei Siedehitze keine Umsetzung ein. Es verdient ferner bemerkt zu werden, dass die Reactionsfähigkeit der Jodüre von analoger Structur mit steigendem Moleculargewicht abnimmt, dass aber namentlich das Methyljodür allen seinen Homologen gegenüber eine bedeutend grössere Reactionsfähigkeit besitzt; das Methyljodür reagirt in manchen Reactionen etwa zehnmal rascher als das Aethyljodür[1].

Von den Umsetzungen der Halogenalkyle ist ihr Uebergang in Alkohole durch Austausch des Halogenatoms gegen die Hydroxylgruppe schon bei den Bildungsweisen der Alkohole (S. 143) besprochen. Hier sei nur noch hervorgehoben, dass dieser Austausch mit

[1] Wislicenus, Ann. **212**, 239. — Hecht, Conrad u. Brückner, Ztschr. f. physik. Chem. **4**, 273, 631. — Menschutkin, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 589. — Vgl. ferner über die relative Beständigkeit der Alkylbromide: Remsen und Hillyer, Jb. **1886**, 625. — Lengfeld, Ber. **22** c, 293.

Tabelle Nr. 6.

Formel des Alkylrestes	Bezeichnung des Alkylrestes	Chlorid		Bromid		Jodid	
		Siedepunkt	Specif. Gewicht	Siedepunkt	Specif. Gewicht	Siedepunkt	Specif. Gewicht
CH_3	Methyl[1-5,48,50]	−23·7°	0·952 (0°)	+4·5°	1·732 (0°)	+45°	2·293 (18°)
C_2H_5	Aethyl[2,5,6,22,32,48,50] . . .	+12·2°	0·918 (8°)	38·4°	1·468 (13°)	+72·3°	1·944 (14°)
C_3H_7	Propyl[6,11,13,22,48] . . .	+46·5°	0·912 (0°)	71°	1·383 (0°)	102·5°	1·786 (0°)
	Isopropyl[4,6,8,9,12,13,48,50] .	36·5°	0·882 (0°)	60°	1·340 (0°)	89°	1·744 (0°)
C_4H_9	Prim. norm. Butyl[4,8,14,15,48]	78°	0·907 (0°)	101°	1·305 (0°)	130°	1·643 (0°)
	Isobutyl[6-8,15,16,22,48] . .	68·5°	0·895 (0°)	92°	1·204 (16°)	119°	1·640 (0°)
	Sec.-Butyl[17-19,50] . . .	—	—	—	—	119—120°	1·626 (0°)
	Tert.-Butyl[20,21,23-26] . .	55°	0·866 (0°)	72°	1·215 (20°)	100°	1·571 (0°)
C_5H_{11}	Prim. norm. Amyl[27] . .	107°	0·901 (0°)	129°	1·246 (0°)	156°	1·543 (0°)
	Isoamyl[4,22,28-32] . . . . [$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2X$]	101°	0·893 (0°)	121°	1·236 (0°)	148°	1·468 (0°)
C_6H_{13}	Prim. norm. Hexyl[33-35] .	133°	0·892 (16°)	156°	1·193 (0°)	182°	1·461 (0°)
	Sec. norm. Hexyl[36-40] . [$CH_3\cdot(CH_2)_3\cdot CHX\cdot CH_3$]	—	—	144°	—	168°	1·453 (0°)
C_7H_{15}	Prim. norm. Heptyl[33,41,42,48]	159°	0·881 (16°)	179°	1·113 (16°)	201°	1·386 (16°)
C_8H_{17}	Prim. norm. Octyl[43,44,48].	180°	0·880 (16°)	199°	1·116 (16°)	221°	1·345 (16°)

Bezüglich der höheren Halogenalkyle sei hinzugefügt, dass Cetylbromid[45] $C_{16}H_{33}Br$ bei 15°, Cetyljodid[45] bei 22°, norm. Octadecyljodid[46] $C_{18}H_{37}J$ bei 42—43°, Myricylchlorid[47,49] $C_{30}H_{61}Cl$ bei 64·5° und Myricyljodid[47,49] bei 69·5—70·5° schmilzt.

Citate zu der Tabelle Nr. 6: [1] VINCENT u. DELACHANAL, Bull. **31**, 11. — [2] VINCENT u. CHAPPUIS, Compt. rend. **101**, 427. — [3] MERRILL, J. pr. [2] **18**, 293. — [4] PRIBRAM u. HANDL, Monatsh. **2**, 644—650. — [5] REGNAULT, Jb. **1863**, 70. — [6] LINNEMANN, Ann. **136**, 41; **160**, 201, 212, 238; **161**, 38. — [7] PIERRE u. PUCHOT, Ann. **163**, 266, 275. — [8] BRÜHL, Ann. **200**, 179; **203**, 13—15, 20—21. — [9] ZANDER, Ann. **214**, 156—163. — [10] R. SCHIFF, Ann. **220**, 98. — [11] CHANCEL, Bull. **39**, 648. — [12] R. MEYER u. MÜLLER, Ber. **15**, 1904. — [13] BROWN, Jb. **1877**, 22. — [14] LIEBEN u. ROSSI, Ann. **158**, 160. — [15] LINNEMANN, Ann. **161**, 196; **162**, 16; **192**, 67. — [16] WURTZ, Ann. **93**, 113. — [17] LUYNES, Bull. **2**, 3. — [18] LIEBEN, Ann. **150**, 97. — [19] WURTZ, Ann. **152**, 23. — [20] BUTLEROW, Ann. **144**, 5, 33. — [21] ZALEWSKY, Ber. **5**, 480. — [22] MALBOT, Bull. [3] **1**, 603; **2**, 136. — [23] PUCHOT, Ann. ch. [5] **28**, 544. — [24] ELTEKOW, Ber. **8**, 1244. — [25] REBOUL, Compt. rend. **93**, 70. — [26] ROOZEBOOM, Ber. **14**, 2396. — [27] LIEBEN u. ROSSI, Ann. **159**, 72. — [28] KOPP, Ann. **95**, 337, 345. — [29] BALBIANO, Jb. **1876**, 348. — [30] LACHOWICZ, Ann. **220**, 171. — [31] R. SCHIFF, Ber. **14**, 2766. — [32] MENDELEJEFF, Compt. rend. **51**, 97. — [33] PELOUZE u. CAHOURS, Ann. ch. [4] **1**, 21, 49. — [34] LIEBEN u. JANECZEK, Ann. **187**, 137. — [35] FRANCHIMONT u. ZINCKE, Ann. **163**, 196. — [36] ERLENMEYER u. WANKLYN, Jb. **1861**, 731; **1862**, 480; **1864**, 509. Ann. **135**, 130. — [37] SCHORLEMMER, Ann. **161**, 272; **188**, 250; **199**, 141. — [38] MORGAN, Ann. **177**, 305. — [39] DOMAC, Monatsh. **2**, 310. — [40] HECHT, Ann. **165**, 148; **209**, 311. — [41] CROSS, Ann. **189**, 3. — [42] JOURDAN, Ann. **200**, 102. — [43] ZINCKE, Ann. **152**, 24. — [44] MÖSLINGER, Ann. **185**, 55. — [45] FRIDAU, Ann. **83**, 9. — [46] SCHWEITZER, Ber. **17 c**, 570. — [47] PIEVERLING, Ann. **183**, 346. — [48] MENSCHUTKIN, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 596. — [49] HELL u. HÄGELE, Ber. **22**, 503. — [50] Vgl. auch die Citate bei d. spec. Besprechung S. 187—189.

ganz besonderer Leichtigkeit bei den tertiären Jodiden erfolgt[1]. Das tertiäre Amyljodid z. B. geht schon durch ein- bis zweistündiges Schütteln mit Wasser in der Kälte vollständig in den tertiären Amylalkohol über:

$$(CH_3)_2CJ \cdot C_2H_5 + H \cdot OH = HJ + (CH_3)_2C(OH) \cdot C_2H_5.$$

Andere doppelte Umsetzungen der Halogenalkyle werden durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben:

$$\begin{aligned}
C_2H_5J + NaO \cdot CH_3 &= NaJ + C_2H_5 \cdot O \cdot CH_3; \\
\text{„} \; + NaO \cdot CO \cdot CH_3 &= NaJ + C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3; \\
\text{„} \; + AgNO_2 &= AgJ + C_2H_5 \cdot NO_2; \\
2C_2H_5J + (AgO)_2SO_2 &= 2AgJ + (C_2H_5 \cdot O)_2SO_2; \\
C_2H_5J + NH_3 &= C_2H_5 \cdot NH_2 . HJ; \\
\text{„} \; + KCN &= KJ + C_2H_5 \cdot CN.
\end{aligned}$$

Diesen Beispielen könnten noch zahlreiche andere zugefügt werden; sie werden indess genügen, um die grosse Bedeutung der Halogenalkyle für die organische Synthese hervortreten zu lassen. Durch ihre Vermittelung lässt sich eben gewissermassen der Alkylrest aus dem Molecül des Alkohols in beliebige andere Molecüle „transportiren".

Erwähnt sei indess noch eine eigenthümliche doppelte Umsetzung, welche zwischen tertiären Jodiden und primären Alkoholen sich vollzieht und in einem gegenseitigen Austausch des Jodatoms und der Hydroxylgruppe besteht[1]:

$$(CH_3)_3CJ + CH_3 \cdot OH = (CH_3)_3C(OH) + CH_3J.$$

Endlich sei noch an die Möglichkeit erinnert, das Halogenatom durch Reduction gegen Wasserstoff auszutauschen (s. S. 123—124):

$$C_2H_5 \cdot J + H_2 = C_2H_5 \cdot H + HJ$$

und so zu den Stammkohlenwasserstoffen zurückzugelangen.

Wenn sonach die Halogenalkyle auch durch eine bemerkenswerthe Reactionsfähigkeit ausgezeichnet sind, so können sie doch in dieser Beziehung keineswegs mit den anorganischen Halogen-Verbindungen von salzartigem Charakter gleichgestellt werden. Die doppelten Umsetzungen der letzteren, wie z. B.:

$$KCl + AgNO_3 = AgCl + KNO_3$$

vollenden sich momentan beim Zusammenbringen der Reagentien; die Reactionen der Halogenalkyle bedürfen stets einer längeren Zeit, um vollständig zu Ende geführt zu werden. Der Grund für diese charakteristische Verschiedenheit ist nach Arrhenius und Ostwald darin zu suchen, dass jene anorganischen Verbindungen zur Klasse der Elektrolyte gehören, die Halogenalkyle dagegen Nichtelektrolyte sind. Elektrolyte werden nach Arrhenius in wässriger Lösung grösstentheils in ihre Jonen gespalten; in einer Chlorkalium-Lösung existiren also nach dieser Anschauung nur noch wenige Chlorkalium-Molecüle, die Mehrzahl ist schon in isolirte Kaliumatome und Chloratome zerfallen (welche durch ihre elektrischen Ladungen in der Lösung existenzfähig erhalten werden), und letztere sind daher sofort bereit, in Reaction zu treten. Die Molecüle des Halogenalkyls dagegen sind nicht in merklicher Menge in Jonen

[1] K. Bauer, Ann. 220, 158.

gespalten, im Laufe der Reaction erst muss die Kraft überwunden werden, welche den Alkylrest und das Halogenatom zu einem Molecüle vereinigt.

In allen bisher besprochenen Reactionen der Halogenalkyle findet ein einfacher Ersatz des austretenden Halogenatoms durch ein anderes Atom bezw. eine Atomgruppe statt, und der Alkylrest bleibt unverändert. Das Halogenatom kann nun aber auch mit einem Wasserstoffatom des Alkylrestes zusammen als Halogenwasserstoff austreten, wodurch die Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs der Alkylenreihe veranlasst wird:

$$CH_3\cdot CH_2Cl - HCl = CH_2:CH_2;$$
$$CH_3\cdot CHJ\cdot CH_3 - HJ = CH_3\cdot CH:CH_2;$$

dieser Reaction (vgl. Kap. 13) unterliegen die Jodide meist schon beim Kochen mit alkoholischem Kali, die Chloride beim Ueberleiten über glühenden Kalk oder beim Erhitzen mit Bleioxyd auf 220—225°.

Die Halogenalkyle mit gleichem Alkylrest, aber ungleichem Halogenatom können in einander übergeführt werden. So wird in den Jodiden bei der Einwirkung von Chlor oder Brom das Jodatom durch Chlor bezw. Brom verdrängt[1]; Bromide werden zwar nicht durch Chlor[1], wohl aber durch Antimonpentachlorid in Chloride verwandelt[2]:

$$2C_2H_5Br + SbCl_5 = 2C_2H_5Cl + Br_2 + SbCl_3.$$

Derartige Reactionen verlaufen zuweilen sehr glatt durch gegenseitigen Austausch zwischen anorganischen Halogenverbindungen und Halogenalkylen[3]. So eignet sich z. B. zur Ueberführung von Jodiden in Bromide besonders gut Kupferbromid[4], in Chloride Quecksilberchlorid[5] und Kupferchlorid[3]. Chloride werden meist durch Digestion mit Jodkalium, Jodnatrium oder Jodcalcium[6] in die entsprechenden Jodide verwandelt.

Im Anschluss hieran sei der Reactionen gedacht, in welchen primäre Halogenalkyle in isomere secundäre bezw. tertiäre übergehen (vgl. S. 181), und demnach gleichsam eine Verschiebung des Halogenatoms von einem Kohlenstoffatom zum anderen stattfindet. Dieser Umlagerungsprocess ist eingehender an den Propylverbindungen untersucht worden; primäres Propylbromid geht schon durch längeres Erhitzen auf 280° zum grossen Theil in Isopropylbromid über[7], wahrscheinlich infolge der Reactionen:

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2Br = CH_3\cdot CH:CH_2 + HBr = CH_3\cdot CHBr\cdot CH_3;$$

ebenso[8] entsteht aus Isobutylbromid $(CH_3)_2CH\cdot CH_2Br$ tertiäres Butylbromid $(CH_3)_2CBr\cdot CH_3$. Die Umlagerung wird durch die Gegenwart

[1] R. Meyer, J. pr. [2] **34**, 104.
[2] Lössern, J. pr. [2] **13**, 421.
[3] S. hierüber Brix, Ann. **225**, 146; Köhnlein, Ann. **225**, 171.
[4] Oppenheim, Ber. **3**, 442.
[5] Oppenheim, Ann. **140**, 207; Lieben, Ann. **150**, 100.
[6] Vgl. P. van Romburgh, Ber. **16**, 392; Henry, Bull. de l'acad. royale de Belgique [3] **19**, 348.
[7] Aronstein, Ber. **14**, 607; **16**, 391.
[8] Eltekoff, Ber. **8**, 1244.

von Bromaluminium sehr begünstigt[1]; das primäre Propylbromid ist durch 4% $AlBr_3$ bei gewöhnlicher Temperatur schon nach eintägigem Stehen vollständig umgewandelt, bei Gegenwart von 10% $AlBr_3$ genügt fünf Minuten langes Kochen[2]. (Das Bromaluminium bewirkt daneben Abspaltung von Bromwasserstoff und Grenzkohlenwasserstoffen.)

Die einzelnen Glieder: Chlormethyl CH_3Cl wird in Frankreich aus der Schlempe der Rübenzuckermelassen (vgl. S. 169) fabrikmässig hergestellt. Wird der Abdampfungsrückstand derselben der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man neben geringen Mengen von Theer ein wässriges Destillat, dessen Hauptbestandtheile Methylalkohol, Ammoniaksalze und Salze des Trimethylamins $N(CH_3)_3$ sowie anderer methylirter Amine sind; letztere sind entstanden aus dem in den Rüben enthaltenen Betaïn (s. d). Durch Erhitzen des salzsauren Trimethylamins mit Chlorwasserstoff werden nun die Methylgruppen in Form von Chlormethyl vom Stickstoff abgespalten:

$$N(CH_3)_3.HCl + 3HCl = 3CH_3Cl + NH_4Cl.$$

Das Chlormethyl wird zur Flüssigkeit comprimirt und kommt, in starkwandigen länglichen Metallcylindern aufbewahrt, in den Handel[3]. Es wird zur Kälteerzeugung verwendet (auch in der Medicin[4] zur Hervorbringung localer Anästhesie durch seine Verdunstungskälte in Form von „Kältetampons“) und dient ferner zur Herstellung von reinem Chloroform[5]; früher fand es auch vielfache Verwendung in der Anilinfarbentechnik, namentlich zur Darstellung des Methylgrüns, hat aber jetzt für die Farbstoff-Fabrikation an Bedeutung verloren.

Auch andere Halogenalkyle sind zeitweise in der Anilinfarbenindustrie verwendet worden — so das Chloräthyl, welches — obwohl bei gewöhnlicher Temperatur eigentlich gasförmig — doch, in grösseren Mengen verflüssigt, sich durch seine Verdunstungskälte in offenen Gefässen so lange flüssig erhält, dass man bequem damit manipuliren kann, ferner das Jodmethyl und Bromäthyl. Chloräthyl wird gegenwärtig wieder in grossem Massstab fabricirt, da es zur Gewinnung von Aethylmercaptan, welches zur Herstellung des Schlafmittels „Sulfonal“ dient, benutzt wird (vgl. S. 213 u. 216). Die übrigen Halogenalkyle werden jetzt fast nur für wissenschaftliche Zwecke (vgl. S. 185) und Heilzwecke dargestellt. Jodmethyl, Bromäthyl, Jodäthyl gehören zu den unentbehrlichen Reagentien bei organisch-chemischen Arbeiten; Bromäthyl[6] (Aether bromatus) wird neuerdings vielfach als Narcoticum — namentlich bei zahnärztlichen Operationen — verwendet. Die wichtigsten Eigenschaften der einzelnen Halogenalkyle sind in der Tabelle Nr. 6 auf S. 184 ent-

[1] Kekulé u. Schrötter, Ber. **12**, 2279. [2] Gustavson, Ber. **16**, 958.
[3] Vincent, Jb. **1878**, 1135. [4] Vgl. Pharmac. Centralhalle **30**, 35.
[5] Lunge, Schweiz. Ber. über die Klasse 45 der Pariser Weltausstellung 1889 (Zürich, 1890), p. 42.
[6] Vgl. Pharmac. Centralhalle **28**, 272.

halten; es genüge daher hier die Anführung der im Laboratorium gebräuchlichen Darstellungsmethoden für die am häufigsten benutzten Verbindungen dieser Gruppe, da das chemische Verhalten der einzelnen Verbindungen keine besonderen Züge bietet, durch welche die allgemeine Charakteristik (S. 183—186) zu ergänzen wäre.

Darstellung von Chloräthyl C_2H_5Cl: Ein Gemisch von 1 Th. Chlorzink und 2 Th. Alkohol (95%) (s. S. 181), welches sich in einer mit Rückflusskühler verbundenen Retorte befindet, wird mit Salzsäuregas gesättigt. Dann wird zum Kochen erhitzt; das Chloräthyl entweicht durch den Kühler, während der Alkohol zurückfliesst; man fährt mit dem Einleiten von Chlorwasserstoff fort, so lange noch Chloräthyl entweicht. Letzteres wird durch lauwarmes Wasser gewaschen, durch conc. Schwefelsäure getrocknet und in einem mit einer Kältemischung umgebenen Gefäss condensirt oder eventuell, wenn man es in alkoholischer Lösung benutzen will, in Alkohol aufgefangen. — Da das Chloräthyl zur Zeit technisch hergestellt wird und daher käuflich ist, wird man indess kaum mehr in die Lage kommen, es im Laboratorium selbst darstellen zu müssen.

Darstellung von Bromäthyl C_2H_5Br: Zu einem Gemisch von 10 g rothem Phosphor und 60 g Alkohol (95%) lässt man allmählich 60 g Brom unter Umschütteln und Abkühlung fliessen. Nach einigen Stunden destillirt man das gebildete Bromäthyl aus dem Wasserbade ab; das Destillat wird zur Entfernung von etwas freiem Brom und Alkohol mit schwacher Sodalösung, dann mehrmals mit Wasser gewaschen, darauf mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Auch aus Aethylschwefelsäure durch Einwirkung von Bromkalium lässt sich Bromäthyl vortheilhaft darstellen[1]; diese Darstellungsart wird besonders für das in der Medicin zu verwendende Bromäthyl empfohlen[2].

Darstellung von Jodäthyl C_2H_5J: Zu einem Gemisch von 10 g rothem Phosphor und 50 g Alkohol (95%) bringt man 100 g Jod in kleinen Portionen; nach etwa zwölfstündigem Stehen wird das Jodäthyl aus dem Wasserbade abdestillirt, durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser gereinigt, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

In ganz analoger Weise können normales Brom- und Jodpropyl, Brom- und Jodisobutyl, Brom- und Jodamyl aus den entsprechenden Alkoholen dargestellt werden; nach dem Zusammenbringen von Phosphor, Alkohol und Brom bezw. Jod wird das Gemisch abdestillirt — bei den höheren über 100° siedenden Gliedern natürlich nicht aus dem Wasserbade, sondern über freiem Feuer —, darauf das Destillat durch Waschen und Rectificiren gereinigt.

Darstellung von Jodisopropyl[3] $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3$: Den Ausgangspunkt bildet in diesem Falle das Glycerin, welches durch Jodwasserstoff in Isopropyljodid übergeführt wird. Als Zwischenprodukt bildet sich hierbei Allyljodid $CH_2{:}CH \cdot CH_2J$:

$$\begin{aligned} CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH) + 3HJ &= 3H_2O + CH_2J \cdot CHJ \cdot CH_2J \\ &= 3H_2O + J_2 + CH_2{:}CH \cdot CH_2J, \end{aligned}$$

und dieses wird durch weitere Einwirkung der Jodwasserstoffsäure unter intermediärer Bildung von Propylenjodid in Isopropyljodid umgewandelt:

$$CH_2{:}CH \cdot CH_2J + HJ = CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_2J,$$
$$CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_2J + HJ = CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3 + J_2.$$

Man trägt 55 Th. gelben Phosphor allmählich in kleinen Stücken in ein Gemenge von 200 Th. Glycerin (spec. Gew. 1·25), 160 Th. Wasser und 300 Th. Jod ein und

[1] Wagner's Jahresber. 1878, 538. [2] Vgl. Pharmac. Centralhalle **31**, 167.
[3] Vgl. Markownikow, Ann. **138**, 364. — Malbot, Ann. ch. [6] **19**, 345.

destillirt darauf, so lange noch ölige Flüssigkeit übergeht; das Destillat wird zurückgegossen und nochmals destillirt; man wäscht es darauf mit Sodalösung und Wasser, trocknet es mit Chlorcalcium und rectificirt.

Isopropylbromid $CH_3\cdot CH_2Br\cdot CH_3$ wird zweckmässig durch Einwirkung von Brom auf Isopropyljodid gewonnen[1].

In ähnlicher Weise, wie Isopropyljodid aus Glycerin, wird secundäres Butyljodid[2] $CH_3\cdot CH_2\cdot CHJ\cdot CH_3$ aus Erythrit, secundäres Hexyljodid[3] $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHJ\cdot CH_3$ aus Mannit dargestellt.

Fluoralkyle[4]: $C_nH_{2n+1}Fl$.

Die Fluoralkyle, welche viel geringere Wichtigkeit als die Halogenalkyle besitzen, können durch Erwärmen der alkylschwefelsauren Salze mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium:

$$C_nH_{2n+1}\cdot O\cdot SO_3K + KFl\cdot HFl = C_nH_{2n+1}\cdot Fl + K_2SO_4 + HFl$$

oder durch Einwirkung von Jodalkylen auf Fluorsilber (in der Kälte oder ganz gelinder Wärme):

$$C_nH_{2n+1}J + AgFl = C_nH_{2n+1}\cdot Fl + AgJ$$

erhalten werden. —

Fluormethyl: CH_3Fl ist ein farbloses Gas, welches bei einem Druck von 32 Atm. flüssig wird, und von dem sich 193 ccm in 100 ccm Wasser von 18° lösen. — Fluoräthyl: C_2H_5Fl wird unter gewöhnlichem Druck bei —32°, unter 8 Atm. bei +19° flüssig und verwandelt sich bei rascher Verdampfung vorübergehend in eine schneeige Masse. Es riecht ätherisch, greift Glas nicht an; 100 ccm Wasser von 14° absorbiren 198 ccm, beim Erwärmen wird das Gas wieder ausgetrieben. Es verbrennt mit blauer Flamme unter Entwickelung von Fluorwasserstoff. Durch Kalilauge wird es bei 100° in Fluorkalium, Aether und Alkohol zerlegt. Auf Thiere wirkt es in kleineren Mengen aufregend, in grösseren Mengen tödtlich. — Fluorpropyl: $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2Fl$ ist ein ätherisch riechendes, mit leuchtender Flamme brennendes Gas, dessen Mischung mit Sauerstoff mit violettrothem Lichte verpufft; es verflüssigt sich gegen +2°. — Fluorisopropyl: $(CH_3)_2CHFl$ verflüssigt sich gegen —5°. — Fluorisobutyl: $(CH_3)_2\ CH\cdot CH_2Fl$ condensirt sich bei +16° zu einer wenig angenehm riechenden Flüssigkeit und verbrennt unter Abscheidung von Russ und Flusssäure.

II. Einfache und gemischte Alkyläther.

Allgemeine Zusammensetzung: $C_nH_{2n+2}O$.

Zusammensetzung, Constitution und Isomerien. Als Aether bezeichnet man Verbindungen, welche durch Zusammentritt von zwei Mole-

---

[1] R. Meyer, J. pr. [2] **34**, 105. [2] Luynes, Ann. ch. [4] **2**, 407.

[3] Erlenmeyer u. Wanklyn, Ann. **135**, 130. — Hecht, Ann. **165**, 147; **209**, 311. — Domac, Monatsh. **2**, 310.

[4] Dumas u. Péligot, Ann. **15**, 59. — Frémy, Ann. **92**, 247. — Young, Journ. Soc. **39**, 489. — Seubert, Ber. **18**, 2646. — Moissan, Compt. rend. **107**, 260, 992, 1155; Ann. ch. [6] **19**, 266. — Collie, Journ. Soc. **1889** I, 110. — Meslans, Compt. rend. **108**, 352.

cülen eines und desselben oder zweier verschiedener Alkohole unter Austritt eines Moleculs Wasser entstehen:

$$2C_2H_6O - H_2O = C_4H_{10}O\text{: Aethyläther;}$$
$$C_2H_6O + CH_4O - H_2O = C_3H_8O\text{: Methyläthyläther.}$$

Es ist ersichtlich, dass diese Verbindungen ebenso wie die Alkohole die allgemeine Zusammensetzung $C_nH_{2n+2}O$ besitzen müssen, und Verbindungen von gleicher Kohlenstoffzahl aus beiden Klassen demnach einander isomer sind. Der Grund dieser Isomerie ist bereits in der Einleitung ausführlich entwickelt worden (S. 62—66). In den Molecülen der Alkohole haben wir ein Sauerstoffatom einerseits an einen Alkylrest, andererseits an ein Wasserstoffatom gebunden, in den Molecülen der Aether beiderseits an Alkylreste gebunden:

$$C_2H_5{-}O{-}H\text{: Aethylalkohol;} \qquad CH_3{-}O{-}CH_3\text{: Dimethyläther.}$$

Die Alkohole können als Hydroxyde, die Aether als Oxyde der Alkylreste bezeichnet werden:

$$C_nH_{2n+1}\cdot OH\text{: Alkohol;} \qquad (C_nH_{2n+1})_2O\text{: Aether.}$$

Je nachdem die beiden durch das Sauerstoffatom verknüpften Alkylreste gleichartig oder ungleichartig sind, unterscheidet man „einfache" und „gemischte" Aether.

Aether, welche Alkylreste von gleicher Kohlenstoffzahl enthalten, können selbstverständlich einander isomer sein, wenn die Alkylreste verschiedene Structur besitzen:

$$\begin{matrix}CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\diagdown\\ \qquad\qquad\quad\ \ O;\\ CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\diagup\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\diagdown\\ \qquad\qquad\quad\ \ O;\\ (CH_3)_2CH\diagup\end{matrix} \qquad \begin{matrix}(CH_3)_2CH\diagdown\\ \qquad\quad O.\\ (CH_3)_2CH\diagup\end{matrix}$$

Dipropyläther — Propylisopropyläther — Diisopropyläther.

Aber auch Aether, welche Alkylreste von ungleicher Kohlenstoffzahl enthalten, besitzen dieselbe Zusammensetzung und sind daher einander isomer, wenn die Summe der in den beiden Alkylresten enthaltenen Kohlenstoffatome gleich bleibt:

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown\\ \qquad O;\\ C_5H_{11}\diagup\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C_2H_5\diagdown\\ \qquad O;\\ C_4H_9\diagup\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C_3H_7\diagdown\\ \qquad O\\ C_3H_7\diagup\end{matrix}$$

Methylamyl-, Aethylbutyl-, Dipropyläther.

Die letztere Art der Isomerie bezeichnet man wohl auch als Metamerie.

Bildungsweisen. Besonders beweisend für die Constitution der Aether ist ihre Bildung aus Natriumalkoholaten und Halogenalkylen (Williamson[1]):

$$CH_3\cdot O\,Na + J\cdot C_2H_5 = NaJ + CH_3\cdot O\cdot C_2H_5.$$

[1] Ann. **77**, 37; **81**, 73. — Vgl. auch Reboul, Compt. rend. **108**, 39 u. 162. — Ueber die Geschwindigkeit dieser Reaction in verschiedenen Fällen s. Conrad u. Brückner, Ztschr. f. physik. Chem. **4**, 631.

Nach dieser Reaction können sowohl einfache wie gemischte Aether erhalten werden; sie wird besonders zur Gewinnung der einfachen Aether aus den höheren Reihen und der gemischten Aether angewendet.

Die einfachen Aether der drei ersten Reihen[1] können in sehr bequemer Weise durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Alkohole dargestellt werden. Diese Reaction gehört zu den am frühesten beobachteten Vorgängen der organischen Chemie; nach ihr wurde bereits im 16. Jahrhundert Diäthyläther aus Weingeist dargestellt. Ihre Erklärung hat in der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts Discussionen zwischen den hervorragendsten Chemikern hervorgerufen, welche auf die Entwickelung der chemischen Theorien grossen Einfluss gehabt haben. Man glaubte den Aetherbildungsprocess zunächst als in einer einfachen durch die Schwefelsäure bewirkten Wasserentziehung bestehend auffassen zu dürfen. Diese Ansicht wurde hinfällig, als es sich zeigte, dass alles bei der Reaction gebildete Wasser zugleich mit dem Aether abdestillirt, und dass man mit einer kleinen Menge Schwefelsäure eine unverhältnissmässig grosse Menge Alkohol in Aether verwandeln könne. Man schrieb dann der Schwefelsäure eine „katalytische“ Wirkung (Contactwirkung) zu, womit eben nur der Mangel einer genügenden Erklärung zugegeben wurde. Die Reaction wurde endlich durch Williamson's[2] scharfsinnige und sorgfältige Versuche (1851) in abschliessender Weise aufgeklärt. Die Bildung des Aethers aus Alkohol erkannte Williamson als in zwei einander folgende Reactionen zerfallend; es entstehen zunächst aus Alkohol und Schwefelsäure Aethylschwefelsäure und Wasser:

$$C_2H_5\cdot OH + OH\cdot SO_2\cdot OH = C_2H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot OH + H_2O;$$

die Aethylschwefelsäure reagirt dann auf neu zufliessende Mengen von Alkohol unter Bildung von Aethyläther und Wiedererzeugung der Schwefelsäure:

$$C_2H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot OH + C_2H_5\cdot OH = (C_2H_5)_2O + OH\cdot SO_2\cdot OH.$$

Würde nicht gleichzeitig die Schwefelsäure theilweise zu schwefliger Säure reducirt werden, so könnte dieser continuirliche Aetherbildungsprocess beliebig lange fortgesetzt werden, und die kleinste Menge Schwefelsäure würde zur Umwandlung beliebiger Quantitäten von Alkoholen ausreichen. — Der in den obigen Gleichungen angenommene Reactionsverlauf wird besonders durch den Nachweis gestützt, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von zwei Alkoholen (z. B. Methyl- und Aethylalkohol) sich der gemischte Aether (Methyläthyläther) neben den beiden einfachen Aethern (Dimethyl- und Diäthyläther) bildet[3]. — Phosphorsäure und Arsensäure wirken der Schwefelsäure ähnlich.

Die Erklärung des Aetherbildungsprocesses war nicht die einzige Frucht jener Untersuchungen Williamson's, welche vielmehr von grösster allgemeiner Bedeutung

[1] Vgl. Norton u. Prescott, Amer. chem. Journ. **6**, 241.
[2] Ann. **77**, 37; **81**, 73.
[3] Vgl. auch Norton u. Prescott, Amer. chem. Journ. **6**, 244.

für die Umgestaltung der theoretisch-chemischen Anschauungen wurden. Die Entdeckung, dass aus Kaliumäthylat und Jodäthyl der Aethyläther entsteht, und die Auffindung der gemischten Aether brachten die lange umstrittene Frage nach dem gegenseitigen Verhältniss von Alkohol und Aether zum Abschluss. Während man vorher vielfach dem Alkohol und Aether Formeln mit gleich viel Kohlenstoffatomen zuertheilt hatte, konnte es nun nicht mehr zweifelhaft sein, dass die Formel des Aethers doppelt so viele Kohlenstoffatome aufweisen müsse als diejenige des Alkohols. Die Richtigkeit des schon früher aufgetauchten Gedankens, dass Alkohole und Aether als Abkömmlinge des Wassers anzusehen sein, wurde durch die neuen Thatsachen auf's deutlichste erwiesen. Dies aber hatte wieder zur Folge, dass man die moleculare Zusammensetzung des Wassers als der Formel H_2O entsprechend anerkennen musste. Die Durchführung der Reform der Atomgewichte, welche schon mehrere Jahre vorher von Gerhardt und Laurent angeregt war, wurde nun unabweisbar.

Aether bilden sich ferner bei der Einwirkung von trockenem Silberoxyd auf die Halogenalkyle [1]:

$$Ag_2O + 2C_2H_5J = 2AgJ + (C_2H_5)_2O.$$

Auch bei der Zersetzung der Halogenalkyle durch Erhitzen mit Wasser unter Druck entstehen zuweilen Aether, wenn nur eine geringe Menge Wasser zugegen ist:

$$\begin{aligned} 2C_2H_5Cl + H_2O &= C_2H_5Cl + C_2H_5\cdot OH + HCl \\ &= (C_2H_5)_2O + 2HCl. \end{aligned}$$

Allgemeine Charakteristik. Der Dimethyläther ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas; vom Diäthyläther aufwärts stellen die Aether Flüssigkeiten dar, welche leichter als Wasser und darin nur wenig löslich sind. Während die niederen Glieder der Alkoholreihe mit Wasser sich in jedem Verhältniss mischen, giebt es keinen einzigen Aether, der mit Wasser mischbar wäre. Es ist dies ein specieller Fall einer allgemeinen Erscheinung; die Gegenwart der Hydroxylgruppe —OH bedingt eine gewisse Löslichkeit in Wasser; wird aber das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Radicale ersetzt, so wird die Löslichkeit aufgehoben oder wenigstens erheblich vermindert (vgl. S. 200). Die hochmolecularen Aether sind krystallisirbar. Der Siedepunkt des Dimethyl- und Diäthyläthers liegt erheblich niedriger als der Siedepunkt der entsprechenden Alkohole. Ueberhaupt siedet ein Aether, welcher durch Eintritt einer Methyl-, Aethyl-, Propyl- oder Isopropyl-Gruppe in die Hydroxylgruppe eines Alkohols entsteht, stets niedriger als dieser Alkohol; durch den Eintritt von Isobutyl-Gruppen wird der Siedepunkt des Alkohols nicht erheblich verändert, durch den Eintritt von normalem Butyl oder von höheren Alkylresten dagegen wesentlich erhöht. — Die folgende Tabelle Nr. 7 enthält oben die Eigenschaften einiger einfacher Aether, unten einiger gemischter Aether, deren eines Radical stets Aethyl ist.

---

[1] Wurtz, Ann. ch. [3] **46**, 222.

Tabelle Nr. 7.

		Siedepunkt	Spec. Gewicht
C_2H_6O	Dimethyl-Aether[1.2.27] . . .	$-23 \cdot 6°$	—
$C_4H_{10}O$	Diäthyl- „ [2—4.21.27] . .	$+34 \cdot 6°$	0·731 (4°)
$C_6H_{14}O$	Dipropyl- „ [5—7] . . .	$+90 \cdot 7°$	0·763 (0°)
$C_6H_{14}O$	Diisopropyl- „ [7—8] . . .	69°	0·743 (0°)
$C_8H_{18}O$	Di-n-butyl- „ [9—10] . . .	141°	0·784 (0°)
$C_8H_{18}O$	Di-sec.-butyl-Aether[11] . .	121°	0·756 (21°)
$C_8H_{18}O$	Diisobutyl- „ [10.12] . .	122°	0·762 (15°)
$C_{10}H_{22}O$	Diisoamyl- „ [13] . .	170—175°	0·799 (0°)
$C_{12}H_{26}O$	Di-sec.-Hexyl- „ [14] . .	203—208°	—
—	—	—	—
$C_{16}H_{34}O$	Di-norm.Octyl- „ [15] . .	280—282°	0·805 (17°)

Dicetyläther[16]: $C_{32}H_{66}O$ schmilzt bei 55°.

	Aethyl-	Siedepunkt	Spec. Gewicht
C_3H_8O	-methyl-äther[13.17]	$+11°$	—
—	—	—	—
$C_5H_{12}O$	-propyl- „ [5.18]	63—64°	0·739 (20°)
$C_5H_{12}O$	-isopropyl-äther[19]	54°	0·745 (0°)
$C_6H_{14}O$	-norm. butyl-äther[20] . . .	92°	0·769 (0°)
$C_6H_{14}O$	-isobutyl- „ [12] . . .	78—80°	0·751
$C_7H_{16}O$	-isoamyl- „ [17.22—23] .	112°	0·764 (18°)
$C_8H_{18}O$	-norm. hexyl- „ [24] . . .	134—137°	—
$C_9H_{20}O$	-norm. heptyl- „ [25] . . .	165°	0·790 (16°)
$C_{10}H_{22}O$	-norm. octyl- „ [15] . . .	182—184°	0·794 (17°)

Aethylcetyläther[26]: $C_{18}H_{38}O$ schmilzt bei 20°.

Citate zu der Tabelle Nr. 7: [1] Erlenmeyer u. Kriechbaumer, Ber. **7**, 699. — [2] Regnault, Jb. **1863**, 70. — [3] R. Schiff, Ann. **220**, 332. — [4] Squibbs, Chem. News **51**, 66, 76. — [5] Chancel, Ann. **151**, 304. — [6] Linnemann, Ann. **161**, 37. — [7] Zander, Ann. **214**, 163. — [8] Erlenmeyer, Ann. **126**, 306. — [9] Lieben und Rossi, Ann. **165**, 110. — [10] Reboul, Compt. rend. **108**, 39, 162. — [11] Kessel, Ann. **175**, 50. — [12] Wurtz, Ann. ch. [3] **42**, 153. — [13] Wurtz, J. pr. **68**, 150. — [14] Erlenmeyer und Wanklyn, Ztschr. Chem. **1863**, 282. — [15] Möslinger, Ann. **185**, 56. — [16] Fridau, Ann. **83**, 22. — [17] Williamson, Ann. **81**, 77. — [18] Brühl, Ann. **200**, 177. — [19] Markownikow, Ann. **138**, 374. — [20] Lieben u. Rossi, Ann. **158**, 167. — [21] Kopp, Ann. **64**, 214. — [22] Reboul u. Pruchot, Ztschr. Chem. **1867**, 439. — [23] Guthrie, Ann. **105**, 37. — [24] Lieben u. Janeczek, Ann. **187**, 139. — [25] Cross, Ann. **189**, 5. — [26] Becker, Ann. **102**, 220. — [27] Vgl. ferner die Citate auf S. 194—198.

In ihrem chemischen Verhalten sind die Aether durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet. Alkalien und verdünnte Säuren, Phosphorpentachlorid in der Kälte wirken nicht ein; Natrium entwickelt keinen Wasserstoff. — Beim Erhitzen mit angesäuertem Wasser findet unter Wasseraufnahme Spaltung in zwei Molecüle Alkohol statt:

$$(C_2H_5)_2O + H_2O = 2C_2H_5 \cdot OH;$$

sehr langsam tritt diese Alkoholbildung auch schon bei gewöhnlicher Temperatur ein; die Aether mit secundären Radicalen erleiden sie viel leichter als die Aether mit primären Radicalen[1]. — Concentrirte Schwefelsäure erzeugt in der Wärme mit den Aethern Aetherschwefelsäuren:

$$(C_2H_5)_2O + 2SO_4H_2 = 2C_2H_5\cdot SO_4H + H_2O.$$

Sättigt man die Aether bei 0° mit Jodwasserstoff, so werden sie in Jodalkyle und Alkohole gespalten:

$$C_nH_{2n+1}\cdot O\cdot C_mH_{2m+1} + HJ = C_nH_{2n+1}\cdot OH + C_mH_{2m+1}\cdot J,$$

und zwar tritt bei gemischten Aethern das kohlenstoffärmere Radical an Jod gebunden aus; die Spaltung erfolgt besonders leicht bei Aethern, welche die Methylgruppe enthalten[2]. Auch Jodphosphonium bewirkt schon in der Kälte Abspaltung von Jodalkylen aus Aethern. — Beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure werden beide Radicale in Jodalkyle übergeführt:

$$C_nH_{2n+1}\cdot O\cdot C_mH_{2m+1} + 2HJ = C_nH_{2n+1}J + C_mH_{2m+1}J + H_2O.$$

Durch Salpetersäure und Chromsäure werden die Aether zu denselben Produkten oxydirt, wie die Alkohole mit gleichem Alkylrest. Dagegen wirkt Chlor einfach unter Ersetzung von Wasserstoffatomen der Alkylreste ein.

Einzelne Glieder. Dimethyläther $(CH_3)_2O$ wird aus Methylalkohol und Schwefelsäure gewonnen; man hat vorgeschlagen, ihn zur Kälteerzeugung zu benutzen[3]; doch hat er wohl kaum in grösserem Massstab Verwendung gefunden. Bemerkenswerth ist sein Verhalten zu Chlorwasserstoff[4]; die beiden Gase vereinigen sich unter Contraction; es entsteht eine flüssige Verbindung, welche bei −1° siedet und sich dabei theilweise, aber nicht vollständig dissociirt; von Wasser wird sie sofort zersetzt. Ihre Analyse ergab auf die Formel $(CH_3)_2O.HCl$ annähernd stimmende Werthe (vgl. S. 58 Anm.).

Diäthyläther (Schwefeläther, auch Aether schlechthin genannt) $(C_2H_5)_2O$ ist in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts entdeckt. Seine Zusammensetzung wurde 1807 von Saussure und 1815 von Gay-Lussac festgestellt. Er wird fabrikmässig[5] aus Aethylalkohol und concentrirter Schwefelsäure gewonnen (vgl. S. 191). Zu seiner Darstellung erhitzt man eine Mischung von 5 Th. Alkohol (90%) und 9 Th. concentrirter Schwefelsäure auf etwa 130—140°; es destillirt ein Gemisch von Aether, Wasser und etwas Alkohol ab, und in demselben Mass lässt man in die erhitzte Flüssigkeit, deren Temperatur auf 130—150° zu erhalten ist,

[1] Eltekoff, Ber. **10**, 1902. [2] Silva, Ber. **8**, 1352; **9**, 852.

[3] Tellier, Arch. Pharm. [3] **10**, 57. — Jb. **1877**, 1157.

[4] Friedel, Ber. **8**, 548, 642, 777, 1193, 1348.

[5] Vgl. über die technische Darstellung: Stohmann-Kerl, Encyklop. Handb. der techn. Chemie I., 8—16 (4. Aufl. Braunschweig 1888).

neue Mengen von Alkohol nachfliessen. Man kann im Ganzen etwa die sechsfache Menge des ursprünglich in der Mischung enthaltenen Alkohols umwandeln. Das Destillat wird zur Entfernung von Alkohol und von schwefliger Säure mit alkalihaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser gewaschen, darauf mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Käuflich sind verschiedene Aethersorten vom spec. Gew. 0·728, 0·722 und 0·720 (reiner Aether hat bei 15·6° ein spec. Gew. von 0·718). — Der beigemengte Alkohol haftet dem Aether höchst hartnäckig an; man kann ihn durch sehr oft wiederholtes Schütteln mit immer erneuten kleinen Mengen von Wasser[1] entfernen. Um ganz wasser- und alkoholfreien Aether zu erhalten, lässt man nach dem Ausschütteln mit Wasser und dem Trocknen mit Chlorcalcium noch etwa 12 Stunden über dünnen Natriumscheiben oder Natriumdraht stehen und destillirt dann aus dem Wasserbade ab. — Auf einen Wassergehalt kann man durch Schütteln mit dem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff prüfen; bei wasserfreiem Aether tritt keine Trübung ein. Ein Alkoholgehalt zeigt sich beim Schütteln mit etwas essigsaurem Rosanilin; wasser- und alkoholfreier Aether färbt sich nicht mit diesem Reagens[2].

Der Aethyläther ist eine äusserst bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Er erstarrt[3] bei −129° krystallinisch und schmilzt bei −117·4°. Wasser und Aether lösen sich gegenseitig in gewissen Mengen; bei 25° erfordert 1 Vol. Aether 11·1 Vol. Wasser zur Lösung[2]; umgekehrt können 100 Vol. Aether bei 12° 2 Vol. Wasser lösen[4]. Sehr reichlich löst sich Aether in starker Salzsäure auf; 1 Vol. 38·5procentige Säure löst bei 10° 1·67 Vol. Aether[4,5] (man darf daher stark salzsaure Lösungen nicht ausäthern). — Der Aetherdampf bewirkt beim Einathmen Bewusstlosigkeit. Aus diesem Grunde wurde Aether vor der Einführung des Chloroforms bei chirurgischen Operationen als Betäubungsmittel angewendet.

Aether ist ein vortreffliches Lösungsmittel für sehr viele organische Verbindungen; wegen dieser Eigenschaft wird er bei der Darstellung organischer Verbindungen sowohl im Laboratorium wie in der Technik vielfach als Lösungsmittel — theils zum Krystallisiren, theils zum Ausschütteln von wässrigen Lösungen oder Gemischen von wässrigen und öligen Schichten (Ausäthern) — benutzt. Aber auch viele anorganische Substanzen — so z. B. Jod, Chromsäure, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Quecksilberjodid, Zinnchlorür — lösen sich in Aether auf, worauf man bei der Reinigung organischer Verbindungen durch Aether stets Rücksicht nehmen muss. — Beim Manipuliren mit Aether muss man wegen seiner Entzündlichkeit und der Eigenschaft seines Dampfes,

---

[1] Vgl. Lieben, Ann. Suppl. **7**, 221.

[2] Vgl. über diese Prüfungen Squibbs, Chem. News **51**, 69 u. 76.

[3] Olszewski, Monatsh. **5**, 128. [4] Napier, Bull. **29**, 122.

[5] Draper, Jb. **1877**, 76.

mit Luft ein heftig explodirendes Gemenge zu geben, vorsichtig verfahren. Hat man ätherische Lösungen im Laboratorium abzudestilliren, so destillirt man daher nicht über freiem Feuer, sondern aus einem Wasserbade, das vor Beginn der Destillation mit warmem Wasser beschickt wird, und füllt, wenn während der Destillation das Wasserbad sich zu sehr abkühlt, von Neuem warmes Wasser ein, welches an einem entfernten Ort erwärmt wurde. Auf diese Weise vermeidet man das Brennen von Flammen in der Nähe des Destillationsapparates, welche eine Entzündung der Dämpfe verursachen könnten. Selbstverständlich hat man stets in Anbetracht der Flüchtigkeit des Aethers einen möglichst langen Wasserkühler anzuwenden. — Sehr häufig hat man in einer grösseren Menge Aether eine verhältnissmässig kleine Menge einer höher siedenden Flüssigkeit gelöst, welche nach dem Abdestilliren des Aethers für sich destillirt werden soll. Würde man nun einen grossen Kolben anwenden, welcher die ganze Menge der ätherischen Lösung fassen kann, so hätte man nach dem Verjagen des Aethers die Flüssigkeit in einem unverhältnissmässig grossen Gefäss und würde durch Umgiessen in ein Destillirgefäss von angemessener Grösse beträchtlichen Verlust erleiden. Man benutzt daher von vornherein einen Siedekolben (s. Fig. 31, S. 103) von solcher Grösse, dass er voraussichtlich zur Aufnahme der rückständigen Flüssigkeit passen wird, befestigt im Hals desselben mittelst eines durchbohrten Korks einen Tropftrichter mit Glashahn, steckt die Kugel des Siedekolbens in ein warmes Wasserbad und verbindet sein Abflussrohr mit einem Wasserkühler; nun lässt man aus dem Tropftrichter die ätherische Lösung allmählich in den Siedekolben fliessen in demselben Mass, als der Aether abdestillirt. So gelingt es, ohne Verlust die im Aether gelöste Substanz nach dem Abtreiben des Aethers unmittelbar in einem für die weitere Destillation passenden Gefäss zu erhalten.

Von technischen Verwendungen des Aethers sei seine Benutzung zur Herstellung des Collodiums und zur Reinigung der Schiessbaumwolle für die Darstellung von Sprengstoffen erwähnt.

Der Aethyläther tritt mit vielen anderen Substanzen zu Additionsprodukten zusammen. Mit Brom[1] entsteht die Verbindung $C_4H_{10}O.Br_3$, welche unter 0° zu einer chromsäureähnlichen Masse erstarrt und bei + 22° wieder schmilzt. Mit vielen Metallbromiden und Metallchloriden bilden sich krystallinische Verbindungen[2] (z. B. $HgBr_2.3C_4H_{10}O$, $AlBr_3.C_4H_{10}O$, $SnCl_4.C_4H_{10}O$ u. s. w.).

Aether, auf Platinschwarz getropft, entzündet sich. Wenn man durch reinen Aether längere Zeit ozonhaltige Luft leitet oder ihn mit Wasserstoffsuperoxyd anhaltend schüttelt, so bilden sich kleine Mengen von Vinylalkohol $CH_2:CH(OH)$. Letzterer entsteht aber unter gleich-

[1] Schützenberger, Ann. **167**, 86.

[2] s. Kuhlmann, Ann. **33**, 107. — Nicklès, Jb. **1861**, 199, 593; **1864**, 252.

zeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxyd[1] auch schon bei der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf den Aether:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \\ CH_3 \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! O + O_3 = \begin{matrix} CH_2 : CH \cdot OH \\ CH_2 : CH \cdot OH \end{matrix} + \left. \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix} \right\} ;$$

Vinylalkohol ist daher ein ständiger Begleiter des Aethers[2]. Man erkennt seine Gegenwart, wenn man ein klares Gemisch von 4·5 Vol. einer gesättigten Kaliumbicarbonatlösung und 1 Vol. gesättigter Quecksilberchloridlösung mit dem Aether durchschüttelt, daran, dass sich nach 10—20 Minuten in dem wässrigen Theil der Mischung ein weisser amorpher Niederschlag (Vinylquecksilberoxychlorid $Hg_3Cl_2O_2C_2H_3$) bildet. Es sind häufig beim Abdampfen von Aether, welcher längere Zeit aufbewahrt war, heftige Explosionen vorgekommen[3]; dieselben sind wahrscheinlich auf die Gegenwart des Wasserstoffsuperoxyds, welches bei der Luftoxydation neben Vinylalkohol entstanden ist, zurückzuführen. Man reinigt den Aether von Wasserstoffsuperoxyd, indem man ihn mit wässriger schwefliger Säure schüttelt und dann von schwefliger Säure wieder durch Schütteln mit Kalkmilch befreit. Den Vinylalkohol entfernt man durch Destillation des Aethers mit Phenylhydrazin, wobei er als Acetaldehyd-hydrazon zurückbleibt, oder auch durch wiederholtes Schütteln mit Wasser oder obiger Quecksilberoxychloridlösung, ferner durch Behandeln mit Brom oder Kaliumhydroxyd.

Beim Einleiten von trockenem Ozon in absoluten Aether bildet sich Aethylsuperoxyd[4] $(C_2H_5)_4O_3$ (?): ein dicker Syrup, der bei —40° nicht erstarrt und sich mit Wasser unter Zerfall in Alkohol und Wasserstoffsuperoxyd mischt. Beim Erhitzen destillirt es theilweise über, zuletzt aber tritt eine heftige Explosion ein. — Bei der langsamen Verbrennung des Aethers — wenn man Aetherdampf mit Luft gemengt über schwach glühendes Platin streichen lässt, wobei man im Dunkeln das Auftreten einer mattblauen Flamme beobachtet, — erhält man durch Condensation der Verbrennungsprodukte eine saure Flüssigkeit: die sogenannte Aether- oder Lampensäure. Sie ist ein Gemisch von verschiedenen Substanzen; Ameisensäure, Essigsäure, Formaldehyd, Acetaldehyd sind in ihr enthalten, ferner eine eigenthümliche krystallisirbare Substanz: das Hexaoxymethylenhyperoxyd[5] $(CH_2O)_6O_3 + 3H_2O$, dessen wässrige Lösung mit Alkalien Wasserstoff unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure entwickelt und aus Jodkalium in schwefelsaurer Lösung Jod abscheidet.

Chlorderivate des Aethers[6]: Giesst man einige Tropfen Aether in eine mit Chlor gefüllte Flasche, so erfolgt Explosion. Leitet man aber Chlor anfangs unter starker Abkühlung und im Dunkeln, später

[1] Vgl. dagegen Dunstan u. Dymond, Journ. Soc. **57**, 574.

[2] Poleck u. Thümmel, Ber. **22**, 2863.

[3] Vgl. Schär, Chem. Centralbl. **1887**, 1100. — König, Landwirthschaftl. Versuchs-Stationen **37**, 1.

[4] Berthelot, Bull. **36**, 72. [5] Legler, Ann. **217**, 381; Ber. **18**, 3343.

[6] Liebig, Ann. **1**, 220. — Regnault, Ann. **34**, 27. — Malaguti, Ann. **32**, 15; Ann. ch. [3] **16**, 5. — Lieben, Ann. **111**, 121; **146**, 180; **178**, 29. — Abeljanz, Ann. **164**, 197. — Jacobsen, Ber. **4**, 215. — Natterer, Monatsh. **5**, 491. — Wislicenus, Ann. **226**, 261.

bei höherer Temperatur in Aether ein, so findet eine ruhige Substitution der Wasserstoffatome durch Chlor statt. Sehr merkwürdig ist die Reihenfolge, in welcher die einzelnen Wasserstoffatome substituirt werden. Der zuerst entstehende Monochloräther (Sdpkt. 98°) besitzt die Constitution $C_2H_5 \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_3$, wie aus dem durch Schwefelsäure bewirkten Zerfall:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \cdot CHCl \end{matrix}\right> O + H_2O = C_2H_5 \cdot OH + CH_3CHO + HCl$$

in Salzsäure, Alkohol und Aldehyd sich ergiebt. Das zweite Chloratom tritt nun nicht etwa in die symmetrische Stelle der zweiten Aethylgruppe ein; dem Dichloräther kommt vielmehr die Formel $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$ (s. unten) zu. Auch die weiter eintretenden Chloratome suchen zunächst stets die schon chlorirte Aethylgruppe auf; es entstehen Trichloräther $CHCl_2 \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$, Tetrachloräther $CCl_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$, Pentachloräther $CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Auf die zweite Aethylgruppe erstreckt sich die Substitution erst beim Arbeiten im directen Sonnenlicht. Man erhält endlich den Perchloräther $C_2Cl_5 \cdot O \cdot C_2Cl_5$: einen festen, stechend nach Campher riechenden Körper vom Schmelzpunkt 69°. Von diesen Chlorsubstitutionsprodukten des Aethers wird der Dichloräther häufiger zu Synthesen angewendet. Er siedet unter geringer Zersetzung bei 140 bis 145° und besitzt bei 23° das specifische Gewicht 1·174. Die Stellung der Chloratome in demselben ergiebt sich als obiger Formel entsprechend aus seiner Zersetzung in Alkohol und Chloraldehyd ($CH_2Cl \cdot COH$) durch Erhitzen mit Wasser:

$$\begin{aligned} CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5 + H_2O &= CH_2Cl \cdot CHCl \cdot OH + C_2H_5 \cdot OH \\ &= CH_2Cl \cdot CHO + HCl + C_2H_5 \cdot OH. \end{aligned}$$

Als Beispiel seiner Anwendbarkeit sei die Reaction mit überschüssigem Zinkäthyl erwähnt:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \cdot O \cdot CHCl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + \begin{matrix} C_2H_5 \cdot O \cdot CH \cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix};$$

die beiden Chloratome werden durch Aethylgruppen ersetzt, und es entsteht ein gemischter Aether: Aethyl-sec.-Hexyläther (auch Biäthyläther = zweifach äthylirter Aether genannt; Siedepunkt 132°).

III. Alkylester der Mineralsäuren.

Zusammensetzung, Constitution und Eintheilung. Von den Aethern, welche in ihrem Molecül zwei Alkoholreste durch ein Sauerstoffatom verknüpft enthalten, unterscheidet man nach einem Vorschlage von Gmelin diejenigen Verbindungen, in deren Molecül ein Sauerstoffatom mit einer Valenz einen Alkoholrest, mit der anderen einen Säurerest bindet, wie

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ NO \end{matrix}\right> O; \quad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ NO_2 \end{matrix}\right> O; \quad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix}\right> O$$

als **Ester**; im Sprachgebrauch wird diese zweckmässige Unterscheidung freilich leider nicht immer festgehalten, wie die ihr widersprechenden sehr gebräuchlichen Bezeichnungen Salpeteräther (für $C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2$), Essigäther ($C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$) u. a. zeigen. Die Ester können einerseits als Alkoholabkömmlinge aufgefasst werden, welche das Wasserstoffatom der alkoholischen Hydroxylgruppe durch ein Säureradical ersetzt enthalten, z. B. $C_2H_5 \cdot O \cdot NO$, $C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2$ (aus $C_2H_5 \cdot OH$) u. s. w. Sie können ebenso gut als Abkömmlinge der Säurehydrate angesehen werden — entstanden durch Eintritt eines Alkoholradicals in die Hydroxylgruppe des Säuremoleculs: $NO \cdot O \cdot C_2H_5$ (aus $NO \cdot OH$), $NO_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ (aus $NO_2 \cdot OH$).

Der Alkylrest ist in ihnen auf gleiche Weise gebunden, wie das Metallatom in den Salzen der Säuren; die Ester erscheinen gewissermassen als die „Alkylsalze" der Säuren. Diese Auffassung ihrer Constitution findet ihre Begründung hauptsächlich in der Bildung der Ester durch doppelte Umsetzung zwischen Metallsalzen und Halogenalkylen:

$$SO_2(O \cdot Ag)_2 + 2C_2H_5J = SO_2(O \cdot C_2H_5)_2 + 2AgJ.$$

Alle anderen Bildungsweisen und Reactionen stehen mit derselben im besten Einklang, wie unten hervortreten wird.

Von mehrbasischen Säuren können sich mehrere Arten von Estern ableiten, je nachdem die Hydroxylgruppen des Säuremolecüls sämmtlich oder nur zum Theil esterificirt sind, z. B.:

$$SO_2\begin{cases} O \cdot C_nH_{2n+1} \\ O \cdot C_nH_{2n+1} \end{cases} \quad \text{und} \quad SO_2\begin{cases} O \cdot C_nH_{2n+1} \\ OH. \end{cases}$$

Im letzteren Falle, wenn nicht in alle Hydroxylgruppen Alkylreste eingetreten sind, enthalten die Verbindungen noch Wasserstoffatome, welche durch Metallatome vertretbar sind. Sie besitzen demnach noch Säurecharakter, man bezeichnet sie daher als „**Estersäuren**" und unterscheidet von ihnen die vollständig esterificirten Verbindungen als „**neutrale Ester**". Estersäuren und neutrale Ester stehen zu einander in demselben Verhältniss, wie saure und neutrale Salze.

Bildungsweisen. Die Ester entstehen oft direct aus **den Alkoholen und Säurehydraten durch Wasserabspaltung**, z. B.:

$$C_2H_5 \cdot O\,\boxed{H + OH} \cdot NO_2 = H_2O + C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2.$$

Da indessen das in der Reaction entstehende Wasser umgekehrt wieder eine Spaltung des Esters in seine Componenten:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2 + H_2O = C_2H_5 \cdot OH + NO_2 \cdot OH$$

zu bewirken sucht, so erfolgt eine solche Esterificirung bei Anwendung von äquivalenten Mengen niemals vollständig, sondern schreitet nur bis zur Herstellung eines bestimmten Gleichgewichtszustandes zwischen Alkohol, Säure, Ester und Wasser vor. (Näheres hierüber vgl. in Kap. 10, 3. Abschn. unter „Alkylester der Fettsäuren".) Ein Ueberschuss eines der in Reaction tretenden Bestandtheile erhöht die Ausbeute. Aus

mehrbasischen Säuren entstehen in dieser Reaction hauptsächlich die Estersäuren.

Der glatten Bildung von Estern aus Metallsalzen der Säuren und Halogenalkylen:

$$As(OAg)_3 + 3J\cdot C_2H_5 = 3AgJ + As(O\cdot C_2H_5)_3$$

wurde bereits gedacht (S. 199).

Eine sehr gute Gewinnungsmethode der Ester stellt in vielen Fällen die Wechselwirkung zwischen den Säurechloriden und Alkoholen (bezw. Alkoholaten) dar:

$$SOCl_2 + 2C_2H_5\cdot OH = SO(O\cdot C_2H_5)_2 + 2HCl,$$
$$POCl_3 + 3C_2H_5\cdot ONa = PO(O\cdot C_2H_5)_3 + 3NaCl.$$

Allgemeine Charakteristik. Die neutralen Ester sind meist ölige, in Wasser gar nicht oder nur wenig lösliche Flüssigkeiten; auch hier zeigt sich wieder der Einfluss der Hydroxylgruppe auf die Löslichkeit in Wasser (vgl. S. 192); während beide Componenten eines Esters (wie z. B. $NO_2\cdot OH$ und $C_2H_5\cdot OH$) von Wasser in jedem Verhältniss gelöst werden, ist der durch ihren Zusammentritt entstehende Ester ($C_2H_5\cdot O\cdot NO_2$), welcher eben keine Hydroxylgruppe mehr enthält, in Wasser kaum löslich. Die Ester besitzen oft angenehmen Geruch und sind in der Regel unzersetzt flüchtig. Dieser Umstand macht die Untersuchung der Ester wichtig für die Kenntniss der ihnen entsprechenden Säuren. Denn da die Flüchtigkeit der Ester eine Moleculargewichts-Bestimmung durch Dampfdichtemessung gestattet, so erfährt man durch dieselbe, wie viele einwerthige Alkylgruppen in ein Säuremolecül eingetreten sind, und kann demnach die Basicität der Säuren auf diesem Wege ermitteln. Die Ester können mehr oder weniger leicht wieder in Alkohol und Säure gespalten werden, z. B.:

$$C_nH_{2n+1}\cdot O\cdot NO_2 + H_2O = C_nH_{2n+1}\cdot OH + OH\cdot NO_2;$$

dieser sogenannte Verseifungsprocess tritt zuweilen schon durch Einwirkung von Wasser bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur, stets beim Kochen mit Alkalien ein.

Die Estersäuren sind meist weniger beständig als die neutralen Ester. Sie sind in Wasser lösliche, sauer reagirende Substanzen, welche gewöhnlich schon beim Kochen ihrer wässrigen Lösung eine Zersetzung in Alkohol und Säure erleiden. In Form ihrer Salze sind sie meist beständiger. Die Estersäuren sind geruchlos und nicht unzersetzt flüchtig.

1. Ester der Sauerstoffsäuren des Chlors.

Die **Ester der unterchlorigen Säure**[1], wie $Cl\cdot O\cdot CH_3$, $Cl\cdot O\cdot C_2H_5$, entstehen beim Vermischen der Alkohole mit starker wässriger unterchloriger Säure. Man lässt zweckmässig die unterchlorige Säure erst

[1] SANDMEYER, Ber. **18**, 1767; **19**, 857.

während der Darstellung entstehen, indem man in ein Gemisch des betreffenden Alkohols mit Natronlauge unter Kühlung Chlor einleitet. Arbeitet man mit Methylalkohol, so entweicht das Methylhypochlorit $Cl \cdot O \cdot CH_3$ gasförmig; in einer Kältemischung kann es zu einer gelben Flüssigkeit von durchdringendem Chlorgeruch condensirt werden, welche bei $+12^0$ (unter 726 mm Druck) siedet und bei der Entzündung sich unter äusserst heftiger Explosion zersetzt. Das Aethylhypochlorit $Cl \cdot O \cdot C_2H_5$ erhält man bei obiger Darstellung als eine gelbe obenauf schwimmende Oelschicht; es besitzt einen starken unterchlorigsäureähnlichen Geruch, greift die Athmungsorgane in hohem Mass an und siedet unzersetzt bei 36^0 (unter 752 mm Druck). Angezündet verbrennt es rasch mit leuchtender grüngesäumter Flamme. Ueberhitzt man aber den Dampf im Reagensrohr, so findet heftige Explosion statt, ebenso schon in der Kälte beim Eintragen von Kupferpulver und durch die Wirkung des Sonnenlichtes. Aber auch im zerstreuten Lichte hält sich das Aethylhypochlorit nur einige Stunden; dann zersetzt es sich unter Selbsterhitzung und plötzlichem Aufsieden, indem der grösste Theil sich verflüchtigt. — Mit schwefliger Säure vereinigen sich die Alkylhypochlorite zu Estern der Chlorsulfonsäure:

$$CH_3 \cdot O \cdot Cl + SO_2 = CH_3 \cdot O \cdot SO_2Cl.$$

Ester der Chlorsäure sind nicht bekannt.

Der **Aethylester der Ueberchlorsäure** $C_2H_5 \cdot O \cdot ClO_3$ entsteht durch Destillation eines Gemenges von Bariumperchlorat und äthylschwefelsaurem Barium:

$$Ba(ClO_4)_2 + Ba(SO_4 \cdot C_2H_5)_2 = 2\,BaSO_4 + 2\,C_2H_5 \cdot ClO_4;$$

er ist eine farblose Flüssigkeit, welche im trockenen Zustand derart explosiv ist, dass sie schon beim Umgiessen detonirt; unter einer dünnen Wasserschicht lässt er sich aber unzersetzt bei 74^0 destilliren[1].

2. Ester der schwefligen Säure und der Schwefelsäure.

Die **neutralen Ester der schwefligen Säure**[2] $SO(O \cdot C_nH_{2n+1})_2$ werden durch Einwirkung von Alkoholen auf Thionylchlorid:

$$SO \cdot Cl_2 + 2\,C_2H_5 \cdot OH = 2\,HCl + SO(O \cdot C_2H_5)_2$$

oder auf Chlorschwefel (S_2Cl_2) erhalten. — Das Dimethylsulfit $SO(O \cdot CH_3)_2$ siedet bei $121 \cdot 5^0$; spec. Gew. bei $16 \cdot 2^0 : 1 \cdot 046$. Diäthylsulfit $SO(O \cdot C_2H_5)_2$ riecht pfeffermünzähnlich, siedet bei $161 \cdot 3^0$ und besitzt

---

[1] Roscoe, Ann. **124**, 124.

[2] Ebelmen u. Bouquet, Ann. ch. [3] **17**, 66. — Carius, Ann. **110**, 209; **111**, 93. J. pr. [2] **2**, 283. — Endemann, Ann. **140**, 339. — Warlitz, Ann. **143**, 72. — Michaelis u. Wagner, Ber. **7**, 1074. — Printz, Ann. **223**, 374. — Geuther, Ann. **224**, 223.

bei 0° das spec. Gew. 1·106. Es zerfällt bei 200° in Schwefeldioxyd und Aethyläther:

$$SO(O\cdot C_2H_5)_2 = SO_2 + (C_2H_5)_2O.$$

Mit Kalilauge liefert es in der Kälte das sehr unbeständige Kaliumsalz der äthylschwefligen Säure:

$$SO(O\cdot C_2H_5)_2 + K\cdot OH = SO\begin{cases}O\cdot C_2H_5\\OK\end{cases} + C_2H_5\cdot OH;$$

mit Phosphorpentachlorid entsteht das ebenfalls sehr zersetzliche Chlorid dieser Säure: $C_2H_5\cdot O\cdot SOCl$, welches leicht in Schwefeldioxyd und Chloräthyl zerfällt:

$$C_2H_5\cdot O\cdot SOCl = SO_2 + C_2H_5Cl$$

und von Wasser in Alkohol, Salzsäure und schweflige Säure zersetzt wird:

$$SO\begin{cases}O\cdot C_2H_5\\Cl\end{cases} + H_2O = SO_2 + C_2H_5\cdot OH + HCl.$$

Die hier besprochenen Ester leiten sich von einer schwefligen Säure ab, der die Constitution $SO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ zuzuschreiben wäre. Die schwefligsauren Salze dagegen leiten sich von der isomeren Säure $H—SO_2—OH$ ab. Die ihnen entsprechenden Alkylderivate sind die Ester der Sulfosäuren, wie $C_2H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot C_2H_5$. (Näheres vgl. S. 223).

Ester der selenigen Säure[1]: Diäthylselenit $SeO(O\cdot C_2H_5)_2$ entsteht sowohl aus Selenylchlorid $SeOCl_2$ durch Einwirkung von Natriumäthylat, wie auch aus Jodäthyl und Silberselenit (vgl. S. 226—227):

$$SeO(O\cdot Ag)_2 + 2J\cdot C_2H_5 = 2AgJ + SeO(O\cdot C_2H_5)_2;$$

es siedet unter partieller Zersetzung bei 183—185°, besitzt das spec. Gew. 1·49 und wird durch Wasser in selenige Säure und Alkohol gespalten. Das Chlorid der äthylselenigen Säure $C_2H_5\cdot O\cdot SeO\cdot Cl$ entsteht bei der Einwirkung von Aethylalkohol auf Selenylchlorid; Schmelzpunkt: +10°, Siedepunkt: 175°.

Schwefelsäureester: Von grosser Wichtigkeit sind die Estersäuren der Schwefelsäure oder **Aetherschwefelsäuren:**

$$C_nH_{2n+1}\cdot O\cdot SO_2\cdot OH;$$

sie können leicht durch Mischen der primären Alkohole mit concentrirter Schwefelsäure gewonnen werden (secundäre und tertiäre Alkohole liefern keine Aetherschwefelsäuren):

$$C_nH_{2n+1}\cdot OH + OH\cdot SO_2\cdot OH = H_2O + C_nH_{2n+1}\cdot O\cdot SO_2\cdot OH;$$

die Reaction ist niemals ganz vollständig[2] (vgl. S. 199); das Reactions-

---

[1] Michaelis u. Landmann, Ann. **241**, 150.

[2] Vgl. Hennel, Ann. ch. **42**, 77. — Millon, Ann. ch. [3] **19**, 227. — Berthelot, Bull. **19**, 227. — Claesson, J. pr. [2] **19**, 246.

gemisch enthält demnach stets neben der Alkylschwefelsäure noch Schwefelsäure; die beiden Säuren sind indess leicht von einander zu trennen, da alle Salze der Alkylschwefelsäuren — also auch die Calcium-, Barium- und Blei-Salze — leicht in Wasser löslich sind. Man braucht daher nur das saure Gemisch mit Calcium-, Barium- oder Bleicarbonat abzusättigen, um die überschüssige Schwefelsäure in Form eines unlöslichen Sulfats niederzuschlagen, während das entsprechende ätherschwefelsaure Salz in Lösung bleibt. — Aetherschwefelsäuren können ferner durch Eintropfenlassen von Alkoholen in kalt gehaltene Chlorsulfonsäure gewonnen werden[1]:

$$C_2H_5\cdot OH + Cl\cdot SO_2\cdot OH = HCl + C_2H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot OH.$$

Aethylschwefelsäure entsteht auch durch Zusammentritt von Aethylen und concentrirter Schwefelsäure (vgl. S. 143):

$$CH_2 : CH_2 + OH\cdot SO_2\cdot OH = CH_3\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_2\cdot OH.$$

Die freien Aetherschwefelsäuren erhält man aus ihren Bariumsalzen durch vorsichtiges Zersetzen mit der genau erforderlichen Menge Schwefelsäure oder aus den Bleisalzen durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und darauffolgendes Eindunsten der Lösung im luftverdünnten Raum. Sie reagiren stark sauer und lösen sich leicht in Wasser. Ihre wässrige Lösung zersetzt sich langsam beim Aufbewahren, rasch beim Kochen in Schwefelsäure und den entsprechenden Alkohol:

$$C_2H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot OH + H\cdot OH = C_2H_5\cdot OH + OH\cdot SO_2\cdot OH.$$

Die ätherschwefelsauren Salze sind meist leicht löslich und gut krystallisirbar. Ihre concentrirte Lösung erleidet bei anhaltendem Kochen Zersetzung in Alkohol, Schwefelsäure und Sulfat, während die verdünnte Lösung ohne Zersetzung gekocht werden kann. Durch Zusatz einer kleinen Menge von Alkali oder Alkalicarbonat wird die Beständigkeit der Lösungen erhöht. Sie sind mannigfacher Umsetzungen fähig, bei welchen der Alkylrest in andere Verbindungsformen übertritt, z. B.:

$$C_2H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot OK + KSH = C_2H_5\cdot SH + KO\cdot SO_2\cdot OK;$$
$$C_2H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot OK + KCN = C_2H_5\cdot CN + KO\cdot SO_2\cdot OK.$$

Sie wirken demnach genau wie die Halogenalkyle und sind, wie diese, besonders geeignete Vermittler zur Uebertragung der Alkylreste. Als solche haben namentlich die beiden ersten Glieder der Reihe in den älteren Untersuchungen eine grosse Bedeutung gehabt; viele der wichtigsten Methyl- und Aethylverbindungen sind zuerst mit Hülfe der methyl- und äthylschwefelsauren Salze gewonnen worden. Gegenwärtig werden sie weniger häufig benutzt; man verwendet zum Zweck der Alkylirung meistens — in den höheren Reihen ausschliesslich — die moderneren Halogenalkyle (vgl. S. 185).

---

[1] Claesson, J. pr. [2] **19**, 240 u. 245.

Aus den ätherschwefelsauren Salzen entstehen durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid die Chloride der Aetherschwefelsäuren oder Chlorsulfonsäureester[1]: $Cl\cdot SO_2\cdot OC_nH_{2n+1}$. Dieselben bilden sich ferner beim Eintropfen der Alkohole in die äquivalente Menge Sulfurylchlorid:

$$SO_2Cl_2 + CH_3\cdot OH = HCl + SO_2\begin{cases} O\cdot CH_3 \\ Cl \end{cases};$$

auch bei der Reaction zwischen Chlorsulfonsäure und Alkoholen treten sie auf, wenn während der Mischung nicht abgekühlt wird:

$$Cl\cdot SO_2\cdot OH + C_2H_5\cdot OH = H_2O + Cl\cdot SO_2\cdot O\cdot C_2H_5.$$

Aethylschwefelsäurechlorid wird am bequemsten durch Vereinigung von Aethylen mit Chlorsulfonsäure

$$Cl\cdot SO_2\cdot OH + CH_2 : CH_2 = Cl\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_3$$

erhalten und bildet sich auch reichlich durch Addition von Schwefelsäureanhydrid zu Chloräthyl:

$$SO_3 + C_2H_5Cl = Cl\cdot SO_2\cdot O\cdot C_2H_5.$$

Diese Chloride sind stechend riechende Flüssigkeiten, welche sich mit Wasser in der Kälte langsam, mit Alkoholen augenblicklich unter heftiger Erhitzung zersetzen.

Methylschwefelsäure[2] $CH_3\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$ ist eine ölartige Flüssigkeit, welche an Glas nicht adhärirt, bei —30° nicht erstarrt und in wasserfreiem Aether in jedem Verhältniss löslich ist.

Aethylschwefelsäure[3] $C_2H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$. Ihre Salze wurden schon 1802 von Dabit[4] beobachtet. Die freie Säure bildet einen in Wasser sehr leicht löslichen Syrup. Das Kaliumsalz $C_2H_5\cdot SO_4K$ bildet wasserfreie monokline Tafeln und löst sich bei 17° in 0·8 Th. Wasser; das Calciumsalz $(C_2H_5\cdot SO_4)_2Ca + 2H_2O$ löst sich bei 17° in 0·8 Th., das Bariumsalz $(C_2H_5\cdot SO_4)_2Ba + 2H_2O$ in 0·92 Th. Wasser. — Darstellung: Auf 355 g rohe Schwefelsäure giesst man vorsichtig 500 g absoluten Alkohol, rührt darauf rasch durch, so dass eine Temperaturerhöhung auf etwa 80—90° eintritt und erwärmt einige Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Nach völligem Erkalten verdünnt man nun zunächst mit Eis, dann mit ziemlich viel Wasser unter Vermeidung von Temperaturerhöhung und neutralisirt mit aufgeschlemmtem Calciumcarbonat oder Bleicarbonat. Die filtrirte, das Calcium- oder Bleisalz enthaltende Lösung kann man durch vorsichtigen Zusatz von Kaliumcarbonat bis zum Eintritt alkalischer Reaction in eine Lösung des Kaliumsalzes verwandeln, welche man durch Filtration von dem niedergeschlagenen Carbonat trennt und nach Zusatz von wenig überschüssigem Kaliumcarbonat (zur Erhöhung der Beständigkeit,

[1] Kuhlmann, Ann. **33**, 108. — Williamson, J. pr. **73**, 74. — v. Pungoldt, Ann. **149**, 124; Ber. **6**, 505. — Müller, Ber. **6**, 228. — Behrend, J. pr. [2] **15**, 28. — Claesson, J. pr. [2] **19**, 231.

[2] Dumas u. Péligot, Ann. **15**, 40. — Kane, Ann. **20**, 190. — Claesson, J. pr. [2] **19**, 240.

[3] Vgl. u. A. Serullas, Pogg. **15**, 20. — Marchand, Pogg. **32**, 454; **41**, 595. — Liebig, Ann. **13**, 27.

[4] Ann. ch. **43**, 101.

vgl. S. 203) bis zur Krystallisation eindampft. — Das Aethylschwefelsäurechlorid (Chlorsulfonsäureäthylester) $Cl \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ siedet unter gewöhnlichem Druck bei 151—154° unter geringer Zersetzung, im Vacuum ganz unzersetzt und besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·379.

Amylschwefelsäure: $C_5H_{11} \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$. Es sei daran erinnert, dass die Trennung des Gährungsamylalkohols in optisch inactiven und activen Amylalkohol durch die verschiedene Löslichkeit der Bariumsalze der beiden Amylschwefelsäuren bewirkt werden kann (vgl. S. 164).

Die **neutralen Schwefelsäureester**[1] $SO_2(O \cdot C_nH_{2n+1})_2$ bilden sich beim Erhitzen der Aetherschwefelsäuren:

$$2SO_2\langle{}^{O \cdot CH_3}_{OH} = SO_2(OH)_2 + SO_2(O \cdot CH_3)_2;$$

auch entstehen sie neben den Aetherschwefelsäuren in geringen Mengen direct bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Alkohole, ferner unter anderen Produkten durch Einwirkung von Alkoholen auf Chlorsulfonsäureester:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot Cl + C_2H_5 \cdot OH = HCl + C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5.$$

Glatter bilden sie sich durch Umsetzung zwischen Silbersulfat und Halogenalkylen. — Dimethylsulfat $(CH_3)_2SO_4$ siedet unter geringer Zersetzung bei 187—188°; spec. Gew. bei 18° 1·327. Diäthylsulfat $(C_2H_5)_2SO_4$ siedet bei 208° und erstarrt bei —24·5°; spec. Gew. bei 19° 1·184. Es entsteht auch in grosser Menge beim Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in alkohol- und wasserfreien Aether:

$$SO_3 + O(C_2H_5)_2 = SO_2(O \cdot C_2H_5)_2. —$$

Diese Ester sind farblose, in Wasser unlösliche Oele von angenehmem, pfeffermünzähnlichem Geruch; mit kaltem Wasser zersetzen sie sich sehr langsam unter Bildung von Alkoholen und Aetherschwefelsäuren; beim Erwärmen mit Alkoholen entstehen Aetherschwefelsäuren und Aether:

$$(C_2H_5 \cdot O)_2SO_2 + C_2H_5 \cdot OH = C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH + (C_2H_5)_2O;$$

mit Ammoniak und Aminen reagiren sie heftig unter Bildung von ätherschwefelsauren Aminsalzen.

Selensäureester: Aus Selensäure und Alkohol ist die sehr unbeständige Aethylselensäure $C_2H_5 \cdot O \cdot SeO_2 \cdot OH$ erhalten worden, deren Salze mit den entsprechenden äthylschwefelsauren Salzen zusammenkrystallisiren können[2].

3. Ester der Stickstoffsäuren.

Diazoäthoxan[3] (Aethylester der untersalpetrigen Säure?) $C_2H_5 \cdot O \cdot N = N \cdot O \cdot C_2H_5$ entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der untersalpetrigen Säure $Ag_2N_2O_2$ (Nitrosylsilber). Ob die

---

[1] WETHERILL, Ann. 66, 117. — ERLENMEYER, Ann. 162, 378. — STEMPNEWSKY, Ber. 11, 514. — CLAESSON, J. pr. [2] 19, 243 u. 255. — CLAESSON u. LUNDVALL, Ber. 13, 1699. — VILLIERS, Bull. 34, 26.

[2] FABIAN, Ann. Suppl. 1, 244. [3] ZORN, Ber. 11, 1630.

Verbindung ein wirklicher Ester der untersalpetrigen Säure ist, muss indessen als zweifelhaft bezeichnet werden, da es nicht gelungen ist, durch Verseifung daraus wieder Hyponitrite zu regeneriren. Sie stellt eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch dar, welche specifisch leichter als Wasser ist und schon bei geringer Temperaturerhöhung (45°) und durch mechanische Erschütterung mit grösster Heftigkeit explodirt. Ihre Moleculargrösse ist durch die Dampfdichte-Bestimmung (unter vermindertem Druck) festgestellt. Durch Reduction wird sie in Stickstoff und Alkohol gespalten:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot N : N \cdot O \cdot C_2H_5 + 2H = N_2 + 2C_2H_5 \cdot OH.$$

Bei gelindem Erwärmen mit Wasser zersetzt sie sich unter Entwickelung von Stickstoff und Bildung von Alkohol und Aldehyd:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot N : N \cdot O \cdot C_2H_5 = N_2 + C_2H_5 \cdot OH + C_2H_4O.$$

Diese Zersetzungen, welche an das Verhalten der aromatischen Diazoverbindungen erinnern, machen die Structurformel $C_2H_5 \cdot O \cdot N : N \cdot O \cdot C_2H_5$ sehr wahrscheinlich.

Ester der salpetrigen Säure (Alkylnitrite) $C_nH_{2n+1} \cdot O \cdot NO$: Man erhält sie am besten direct durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Alkohole, z. B.:

$$2C_2H_5 \cdot OH + N_2O_3 = 2C_2H_5 \cdot O \cdot NO + H_2O;$$

man leitet entweder gasförmige salpetrige Säure in den betreffenden Alkohol ein, oder man mischt den Alkohol mit Schwefelsäure, lässt dieses Gemisch zu einer Natriumnitrit-Lösung fliessen und auf diese Weise die salpetrige Säure sich in Gegenwart des Alkohols entwickeln. Die Alkylnitrite entstehen auch zugleich mit den ihnen isomeren Nitrokohlenwasserstoffen $C_nH_{2n+1} \cdot NO_2$ bei der Umsetzung zwischen Halogenalkylen und Silbernitrit (s. S. 253). Auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohole bilden sie sich stets neben anderen Produkten, da die Salpetersäure einen Theil des Alkohols oxydirt und hierbei selbst zu salpetriger Säure reducirt wird, welch letztere nun mit einem anderen Theile des Alkohols den Salpetrigsäure-Ester bildet. — Die Alkylnitrite sind leicht flüchtige Flüssigkeiten (Methylnitrit ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig) von angenehm obstartigem Geruch, welche sich in Wasser nicht lösen und mit heller weisser Flamme verbrennen. Durch Alkalien werden sie leicht zu Alkoholen und Nitriten verseift:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot NO + K \cdot OH = C_2H_5 \cdot OH + KO \cdot NO;$$

bei der Reduction liefern sie neben Alkoholen Ammoniak oder Hydroxylamin. Da sie ihre salpetrige Säure leicht abgeben, werden sie in vielen Reactionen anstatt freier salpetriger Säure verwendet (z. B. zur Darstellung von Nitroso- und Diazo-Verbindungen). Bemerkenswerth ist, dass Amylnitrit die weniger kohlenstoffreichen Alkohole ziemlich vollständig in ihre Salpetrigsäureester überführt; so setzen

sich z. B. Amylnitrit und Methylalkohol mit einander in Amylalkohol und Methylnitrit um[1]:

$$C_5H_{11}\cdot O\cdot NO + CH_3\cdot OH = C_5H_{11}\cdot OH + CH_3\cdot O\cdot NO.$$

Die Eigenschaften der einzelnen Alkylnitrite s. in der Tabelle Nr. 8 auf S. 208. Aethylnitrit und Amylnitrit finden beschränkte Verwendung in der Pharmacie.

Darstellung von Aethylnitrit[2]. Zu einer abgekühlten Mischung von 32 ccm Alkohol und 32 ccm Wasser giebt man 13·5 ccm Schwefelsäure und verdünnt auf 120 ccm; diese Mischung lässt man langsam zu einer von einer Kältemischung umgebenen Lösung von 34·5 g Natriumnitrit in 120 ccm Wasser fliessen. Man trocknet den abgehobenen Ester über Chlorcalcium und reinigt ihn eventuell durch Destillation.

Darstellung von Amylnitrit[3]. Man fügt ein Gemisch von 30 Th. Schwefelsäure und 30 Th. Amylalkohol zu einer Lösung von 21 Th. Natriumnitrit in 15 Th. Wasser und destillirt.

Ester der Salpetersäure (Alkylnitrate) $C_nH_{2n+1}\cdot O\cdot NO_2$: Dieselben entstehen bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die Alkohole:

$$C_nH_{2n+1}\cdot OH + OH\cdot NO_2 = H_2O + C_nH_{2n+1}\cdot O\cdot NO_2;$$

es ist indessen nothwendig, die störende Wirkung der salpetrigen Säure, welche infolge von Oxydationswirkungen der Salpetersäure auftritt (vgl. S. 206), zu verhindern; man setzt zu diesem Zwecke dem Gemisch von Alkohol und Salpetersäure eine gewisse Menge von Harnstoff $CO(NH_2)_2$ zu, welch letzterer die salpetrige Säure infolge der Umsetzung:

$$CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 = 3H_2O + CO_2 + 2N_2$$

zerstört. Auch durch Eintropfen der Alkohole in ein mit Eiswasser gekühltes Gemisch von Salpetersäure mit dem dreifachen Volum concentrirter Schwefelsäure unter beständigem Umrühren können die Alkylnitrate gewonnen werden. — Dieselben sind bewegliche, farblose Flüssigkeiten von angenehmem Geruch; ihr Siedepunkt liegt bedeutend höher wie derjenige der entsprechenden Nitrite (s. die Tab. Nr. 8 auf S. 208). Angezündet brennen sie mit weisser Flamme; über ihren Siedepunkt erhitzt, zersetzen sie sich unter heftiger Explosion; man muss daher bei ihrer Destillation vorsichtig verfahren und Ueberhitzung vermeiden. — Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefern sie Hydroxylamin:

$$C_2H_5\cdot O\cdot NO_2 + 3H_2 = C_2H_5\cdot OH + OH\cdot NH_2 + H_2O.$$

Methylnitrat: $CH_3\cdot O\cdot NO_2$ ist eine Zeit lang für Zwecke der Farbenindustrie in grossem Massstab gewonnen worden; seine technische Darstellung ist indess infolge von mehreren verheerenden Explosionen wieder aufgegeben worden[4].

---

[1] Bertoni, Ber. **16**, 786; **17** c, 251; **20** c, 209; **22** c, 240.
[2] Dunstan u. Dymond, Ber. **21** c, 515.
[3] Rennard, Jb. **1874**, 352.
[4] Vgl. Girard, Chem. Centralblatt **1875**, 561.

Darstellung von Aethylnitrat[1]. 200 g reine Salpetersäure vom spec. Gew. 1·4 werden mit 2 g salpetersaurem Harnstoff aufgekocht, dann wieder abgekühlt und mit 150 g absolutem Alkohol vermischt. Das Gemisch wird nach Zusatz von 50 g salpetersaurem Harnstoff aus dem Wasserbade bis auf etwa ein Drittel abdestillirt. Zu dem Rückstand lässt man dann ein stets frisch bereitetes Gemisch von 4 Th. vorher mit 1 % Harnstoff aufgekochter Salpetersäure und 3 Th. Alkohol in demselben Mass zutropfen, als Flüssigkeit abdestillirt; der ursprüngliche Zusatz von Harnstoff reicht zur Gewinnung von 2—3 Kilo Aethylnitrat aus. Letzteres scheidet man aus dem stark alkoholhaltigen Destillat durch Zusatz von Wasser ab, wäscht es mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt aus dem Wasserbade.

Die folgende Tabelle enthält die Siedepunkte und specifischen Gewichte einiger Nitrite und Nitrate.

Tabelle Nr. 8.

	Nitrit.		Nitrat.	
	Siede-punkt.	Specifisches Gewicht.	Siede-punkt.	Specifisches Gewicht.
Methyl-[1—3.15] . . .	—12°	—	+66°	1·182 (22°)
Aethyl-[4—9.15] . . .	+17°	0·900 (15·5°)	87°	1·109 (20°)
Propyl (norm.)-[9—12.26]	57°	0·998 (0°)	110·5°	1·058 (20°)
Isopropyl-[13] . . .	45°	0·856 (0°)	101·5°	1·054 (0°)
Butyl (norm.)-[14] . .	75°	0·911 (0°)	—	—
Isobutyl-[9.11.15.23.26.27]	67°	0·908 (0°)	123°	1·015 (20°)
Sec.-butyl-[14] . . .	68°	0·898 (0°)	—	—
Tert.-butyl-[14.16] . .	63°	0·892 (0°)	—	—
Isoamyl-[9.15.17—22.27] .	94—95°	0·902	147—148°	0·999 (20°)
Tert.-amyl-[14] . . .	92°	0·903 (0°)	—	—
—	—	—	—	—
Norm.-heptyl-[14] . .	155°	0·894 (0°)	—	—
Norm.-octyl-[24] . .	176°	0·862 (17°)	—	—
			Cetylnitrat[25] erstarrt bei +10—12°.	

Citate zu der Tabelle Nr. 8: [1] Strecker, Ann. **91**, 82. — [2] Dumas u. Péligot. Ann. **15**, 26. — [3] C. Lea, Jb. **1862**, 387. — [4] Dumas u. Boullay, Ann. ch. [2] **37**, 15. — [5] Feldhaus, Ann. **126**, 71. — [6] Brown, Jb. **1856**, 575. — [7] Millon, Ann. **47**, 373. — [8] Kopp, Ann. **98**, 367. — [9] Löwenherz, Ber. **23**, 2180. — [10] Cahours, Compt. rend. **77**, 749. — [11] Pribram und Handl, Monatsh. **2**, 655, 658. — [12] Wallach und Schultze, Ber. **14**, 421. — [13] Silva, Bull. **12**, 226. — [14] Bertoni, Ber. **19 c**, 98; **20 c**, 209; **22 c**, 241. — [15] Chapman u. Smith, Ztschr. Chem. **1868**, 172; **1869**, 433. — [16] Tscherniak, Ann. **180**, 155. — [17] Balard, Ann. **52**, 315. — [18] Hilger, Jb. **1874**, 352. — [19] Guthrie, Ann. **111**, 82. — [20] Chapman, Ztschr. Chem. **1866**, 570; **1867**, 734. — [21] Rieckher, Jb. **1847/48**, 699. — [22] W. Hofmann, J. pr. **45**, 358. — [23] Wurtz, Ann. **93**, 120. — [24] Eichler, Ber. **12**, 1887. — [25] Champion, Ztschr. Chem. **1871**, 469. — [26] Bertoni u. Troffi, Jb. **1883**, 853. — [27] Dunstan, Ber. **22 c**, 345.

---

[1] Lossen, Ann. Suppl. **6**, 220. — Vgl. auch Bertoni, Jb. **1876**, 333.

4. Ester der Säuren des Phosphors und Arsens.

Die **neutralen Ester der phosphorigen Säure** (Alkylphosphite)[1] $P(O\cdot C_nH_{2n+1})_3$ entstehen durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Natriumalkylate:

$$PCl_3 + 3NaO\cdot C_nH_{2n+1} = P(O\cdot C_nH_{2n+1})_3 + 3NaCl.$$

Triäthylphosphit: $P(O\cdot C_2H_5)_3$ siedet bei 191°, besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·075, riecht angenehm ätherisch und geht leicht durch freiwillige Oxydation in Triäthylphosphat: $PO(O\cdot C_2H_5)_3$ über. — Beim Eintragen von Phosphortrichlorid in Alkohole entstehen sehr unbeständige Estersäuren[2], monalkylphosphorige Säuren $(C_nH_{2n+1}\cdot O)P(OH)_2$, z. B:

$$PCl_3 + 3C_2H_5\cdot OH = (C_2H_5\cdot O)P(OH)_2 + 2C_2H_5\cdot Cl + HCl.$$

Sie sind isomer mit den Phosphinsäuren $(C_nH_{2n+1})PO(OH)_2$ (vgl. S. 265). — Ihre Chloride[3]: $(C_nH_{2n+1}\cdot O)PCl_2$ bilden sich, wenn man Alkohole in die äquivalente Menge Phosphortrichlorid einfliessen lässt:

$$PCl_3 + OH\cdot C_2H_5 = HCl + PCl_2\cdot O\cdot C_2H_5.$$

Das Aethoxylphosphordichlorid (Aethylphosphorigsäure-Chlorid): $PCl_2(O\cdot C_2H_5)$ siedet bei 117° und wird von Wasser heftig unter Bildung von phosphoriger Säure, Salzsäure und Alkohol zersetzt. — Diäthylphosphorige Säure[4]: $(C_2H_5\cdot O)_2P\cdot OH$ entsteht durch Auflösen von Phosphoroxyd (P_4O_6) in Alkohol, wobei eine heftige, durch starke Abkühlung zu mässigende Reaction eintritt; sie bildet eine farblose, schwach saure, knoblauchartig riechende Flüssigkeit, deren Dampf giftig wirkt; im Kohlensäurestrom siedet sie ohne Zersetzung bei 184—185°; ihr spec. Gew. beträgt 1·075 bei 15·5°. Von Wasser wird sie leicht in Alkohol und phosphorige Säure zersetzt.

Ester der Unterphosphorsäure[5], wie z. B. $(C_2H_5)_4P_2O_6$, sind durch Einwirkung von Jodalkylen auf unterphosphorsaures Silber erhalten worden. Es sind dicke, farblose Flüssigkeiten, welche nicht unzersetzt destillirt werden können und beim Kochen mit Wasser in Alkohol, phosphorige Säure und Phosphorsäure zersetzt werden.

Ester der Phosphorsäure[6]: Bei der Einwirkung von starker Phosphorsäure oder von Phosphoroxychlorid $(POCl_3)$ auf Alkohole bilden sich je nach den Mengenverhältnissen und Bedingungen der Einwirkung Monoalkylphosphorsäuren $(C_nH_{2n+1}\cdot O)PO(OH)_2$, Dialkylphosphorsäuren $(C_nH_{2n+1}\cdot O)_2PO\cdot OH$ oder Trialkylphosphate $(C_nH_{2n+1}\cdot O)_3PO$. Die Estersäuren sind syrupöse, geruchlose Flüssigkeiten, ihre Salze sind krystallisirbar; die Salze der Dialkylphosphorsäuren sind leichter löslich als diejenigen der Monoalkylphosphorsäuren. Die neutralen Ester, welche auch durch Einwirkung von Halogenalkylen auf phosphorsaures Silber entstehen, sind destillirbare Flüssigkeiten. Trimethylphosphat $PO(O\cdot CH_3)_3$ siedet bei 197·2° und besitzt d. spec. Gew. 1·2378 bei 0°; Triäthylphosphat $PO(O\cdot C_2H_5)_3$ siedet bei 215° und besitzt bei 12° das spec. Gew. 1·072.

---

[1] Railton, Ann. **92**, 348. — Zimmermann, Ann. **175**, 8. — Wichelhaus, Ann. Suppl. **6**, 262. — Geuther, Ann. **224**, 274. — Jähne, Ann. **256**, 269.

[2] Wurtz, Ann. **58**, 72. — Schiff, Ann. **103**, 164.

[3] Menschutkin, Ann. **139**, 343. — Chambon, Jb. **1876**, 205.

[4] Thorpe u. North, Journ. Soc. **57**, 634.

[5] Sänger, Ann. **232**, 8.

[6] Lassaigne, Ann. ch. **13**, 294 (1820). — Pelouze, Ann. **6**, 129. — Liebig, Ann. **6**, 149. — Vögeli, Ann. **69**, 180. — Clermont, Ann. **91**, 375. — Schiff, Ann. **101**, 306; **102**, 334. — Limpricht, Ann. **134**, 347. — Geuther u. Brockhoff, J. pr. [2] **7**, 101. — Carius, Ann. **137**, 121. — Church, Jb. **1865**, 472. — Wichelhaus, Ann. Suppl. **6**, 262.

Aus pyrophosphorsaurem Silber und Jodäthyl ist Tetraäthylpyrophosphat $(C_2H_5 \cdot O)_4P_2O_3$ als eine zähe Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·172 bei 17° erhalten.

Die **neutralen Ester der arsenigen Säure**[1] $(C_nH_{2n+1} \cdot O)_3As$ wurden aus arsenigsaurem Silber und Halogenalkylen erhalten, ebenso aus arsensaurem Silber und Halogenalkylen die **neutralen Ester der Arsensäure**[1] $(C_nH_{2n+1} \cdot O)_3AsO$. Estersäuren, welche sich von der arsenigen Säure oder der Arsensäure ableiten, sind nicht bekannt. Triäthylarsenit $As(O \cdot C_2H_5)_3$ siedet bei 165—166° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·224. Triäthylarseniat $AsO(O \cdot C_2H_5)_3$ siedet unter 60 mm Druck bei 149°; spec. Gew. bei 0°: 1·326.

5. Borsäureester[2].

Die **neutralen Alkylborate** $B(O \cdot C_nH_{2n+1})_3$ entstehen durch Einwirkung von Bortrichlorid auf Alkohole, bei der Destillation von Borax mit ätherschwefelsauren Salzen und durch Erhitzen von Borsäureanhydrid mit Alkoholen. Sie sind unzersetzt flüchtig (Trimethylborat siedet bei 65°, Triäthylborat bei 120°), brennen mit grüner Flamme (es beruht hierauf der bekannte Nachweis der Borsäure durch Flammenfärbung) und werden durch Wasser sofort in Borsäure und Alkohole zersetzt. Beim Erhitzen mit Borsäureanhydrid liefern sie die nicht unzersetzt flüchtigen syrupösen Alkylmetaborate: $\{BO(O \cdot C_nH_{2n+1})\}_x$.

6. Kieselsäureester[3].

Bei der Einwirkung von Chlorsilicium auf Alkohole entstehen zugleich **Tetraalkylsilicate** $Si(O \cdot C_nH_{2n+1})_4$ und **Hexaalkyldisilicate** $Si_2O(O \cdot C_nH_{2n+1})_6$; Tetraäthylsilicat siedet bei 165°, Hexaäthyldisilicat bei 235—237°. Durch Wasser werden diese Ester allmählich unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt. Sie sind leicht entzündlich, verbrennen mit glänzend weisser Flamme und besitzen angenehmen Geruch. Aus den Tetraalkylsilicaten entstehen durch Erhitzen mit Siliciumchlorid je nach den angewendeten Mengenverhältnissen die unzersetzt flüchtigen Chloride: $SiCl(O \cdot C_nH_{2n+1})_3$, $SiCl_2(O \cdot C_nH_{2n+1})_2$ oder $SiCl_3(O \cdot C_nH_{2n+1})$; bei der Einwirkung von Alkoholen tauschen dieselben ihr Chlor wieder leicht aus, und es können daher mit ihrer Hülfe gemischte Alkylsilicate, wie z. B. $Si(O \cdot C_2H_5)(O \cdot CH_3)_3$ erhalten werden.

Ueber **Ester der Kohlensäure** vgl. d. Kapitel: „Kohlensäurederivate“.

[1] CRAFTS, Bull. **14**, 99. — SCHIFF, Ann. **111**, 370.

[2] EBELMEN u. BOUQUET, Ann. **60**, 251. — ROSE, Jb. **1856**, 574. — SCHIFF, Ann. Suppl. **5**, 154. — FRANKLAND, Ann. **124**, 131.

[3] EBELMEN, Ann. **57**, 331. — KLIPPERT, Ber. **8**, 713. — FRIEDEL u. CRAFFTS, Ann. ch. [4] **9**, 5. — FRIEDEL u. LADENBURG, Ann. **147**, 362. — CAHOURS, Jb. **1874**, 349, 497.

Viertes Kapitel.

Alkylverbindungen, deren Alkylrest an Schwefel (Selen oder Tellur) gebunden ist.

(Mercaptane, Sulfide, Sulfinverbindungen, Di- und Polysulfide, Sulfoxyde und Sulfone, Sulfosäuren und Thiosulfosäuren, Thioschwefelsäuren, Sulfinsäuren.)

Uebersicht über die schwefelhaltigen Verbindungstypen: Werden im Schwefelwasserstoff nach einander die beiden Wasserstoffatome durch Alkylreste vertreten, so entstehen die Verbindungsformen:

$$\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ H \end{matrix}\!\!>\!S \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix}\!\!>\!S.$$

Die Verbindungen der ersteren Form können als Alkylsulfhydrate, diejenigen der letzteren Form als Alkylsulfide bezeichnet werden, entsprechend den anorganischen Schwefelwasserstoff-Abkömmlingen NaSH, Natriumsulfhydrat, und Na_2S, Natriumsulfid. Man erkennt in ihnen sofort die schwefelhaltigen Analoga der Alkohole und Aether; Alkylsulfhydrate sind Thioalkohole, Alkylsulfide sind Thioäther; die Sulfhydrate werden gewöhnlicher Mercaptane genannt (Begründung dieses Namens s. S. 214).

Entspricht nun auch die Constitution der Mercaptane und Sulfide vollkommen derjenigen der Alkohole und Aether, und ist daher das Verhalten der beiden Körperklassen in vielen Stücken ein gleichartiges, so sind doch andererseits die schwefelhaltigen Verbindungen zu manchen Umwandlungen fähig, welche an ihren sauerstoffhaltigen Constitutions-Analogen nicht ausgeführt werden können. Diese Verschiedenheit ist bedingt durch die Neigung der Schwefelatome, sich mit einander zu verketten, und durch ihre Fähigkeit, eine höhere Valenz anzunehmen. Beide Umstände ermöglichen die Existenz von eigenartigen schwefelhaltigen Verbindungsklassen, welche im Folgenden einer kurzen Uebersicht unterzogen werden sollen.

Wenn Alkohole oder Aether Oxydationswirkungen ausgesetzt werden, so erstreckt sich die Oxydation sofort auf den Alkylrest; die Oxydationsprodukte — Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren — enthalten nicht mehr denselben Alkylrest, welcher in der Ausgangssubstanz mit Sauerstoff in Verbindung stand. Die entsprechenden Schwefelverbindungen dagegen können infolge der erwähnten Umstände in eine Reihe von Oxydationsstufen übergehen, welche den Alkylrest noch ganz unverändert enthalten; die Wirkung des Oxydationsmittels richtet sich bei ihnen zunächst lediglich auf das Schwefelatom bezw. das damit verbundene Wasserstoffatom. So entstehen durch gelinde Oxydation der Mercaptane die sehr beständigen Disulfide:

$$C_nH_{2n+1}\cdot S{-}S\cdot C_nH_{2n+1},$$

indem das Oxydationsmittel das Wasserstoffatom der SH-Gruppe entfernt, und zwei Reste $C_nH_{2n+1}\cdot S$— an einander kettet. Analoge Sauerstoffverbindungen $C_nH_{2n+1}\cdot O - O\cdot C_nH_{2n+1}$ wären bei den Valenzverhältnissen des Sauerstoffs allerdings noch denkbar, sind aber bisher nicht erhalten worden. Sie wären als Alkylsuperoxyde zu bezeichnen und voraussichtlich im Gegensatz zu den Disulfiden sehr unbeständige Verbindungen, wie die entsprechende Wasserstoffverbindung, das Wasserstoffsuperoxyd HO—OH (vgl. auch Acetylsuperoxyd in Kap. 10).

Bei energischerer Oxydation der Mercaptane treten an das Schwefelatom, indem letzteres vier- oder wahrscheinlicher sechswerthig wird. Sauerstoffatome heran; es entstehen die Sulfonsäuren:

$$C_nH_{2n+1}\cdot\overset{IV}{S}\begin{cases}-O\\-O\\-OH\end{cases},\quad \text{bezw.}\quad C_nH_{2n+1}\cdot\overset{VI}{S}\begin{cases}=O\\=O\\-OH\end{cases},$$

Derivate der unsymmetrischen schwefligen Säure $H - SO_2 - OH$, in welchen das an Schwefel gebundene Wasserstoffatom durch Alkylreste vertreten ist.

Ebenso zieht das Schwefelatom der Sulfide bei energischer Oxydation unter Annahme einer höheren Valenz — der Vier- oder wahrscheinlicher der Sechswerthigkeit — Sauerstoffatome an sich; so entstehen die Sulfone:

$$\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}\!>\overset{VI}{S}\!\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix};$$

bei gelinderer Einwirkung des Oxydationsmittels bleibt die Sauerstoffanlagerung nach Erreichung der Vierwerthigkeit auf der Stufe der Sulfoxyde:

$$\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}\!>\overset{IV}{S}=O$$

stehen.

Die Neigung des Schwefelatoms, höhere Werthigkeit anzunehmen, kann nun nicht nur durch Heranziehung von Sauerstoffatomen, sondern auch durch Anlagerung anderer Atome oder Atomgruppen befriedigt werden. So entstehen aus Sulfiden durch Addition von Halogenalkylen die durch besonders merkwürdige Eigenschaften ausgezeichneten Sulfinverbindungen:

$$\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_mH_{2m+1}\end{matrix}\!>S<\!\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\Cl(Br, J).\end{matrix}$$

Unter den schwefelhaltigen Verbindungen mit an Schwefel gebundenem Alkylrest sind endlich die esterartigen Abkömmlinge solcher Säuren des Schwefels, welche Wasserstoff an Schwefel direct gebunden enthalten, zu nennen. Als Abkömmlinge der unsymmetrischen schwefligen Säure $H\cdot SO_2\cdot OH$ wurden die Sulfonsäuren $C_nH_{2n+1}\cdot SO_2\cdot OH$ bereits erwähnt.

Von der unterschwefligen Säure $HS \cdot SO_2 \cdot OH$ leiten sich die Alkylthioschwefelsäuren:

$$C_nH_{2n+1} \cdot S \cdot SO_2 \cdot OH,$$

von der hydroschwefligen Säure $H \cdot \overset{IV}{S}O \cdot OH$ bezw. $H \cdot \overset{VI}{S}O_2 \cdot H$ die Alkylsulfinsäuren:

$$C_nH_{2n+1} \cdot \overset{IV}{S}O \cdot OH \quad \text{bezw.} \quad C_nH_{2n+1} \cdot \overset{VI}{S}O_2 \cdot H$$

ab.

1. Mercaptane oder Alkylsulfhydrate, Thioalkohole.

Allgemeine Zusammensetzung: $C_nH_{2n+1} \cdot SH$.

Bildungsweisen. Aus den entsprechenden Alkoholen können die Mercaptane durch Austausch des Sauerstoffs gegen Schwefel erhalten werden. Dieser Austausch wird hier, wie in vielen anderen Fällen, durch Erhitzen mit Schwefelphosphor bewirkt (Kekulé[1]). Doch verläuft diese Umsetzung nicht glatt (das Mercaptan bildet sich dabei durch weitere Zersetzung primär entstandener Alkylthiophosphate[2]), und die Reaction bildet daher nicht eine praktische Darstellungsmethode der Mercaptane.

Aus den Halogenalkylen erhält man die Mercaptane leicht durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat:

$$C_2H_5 \cdot Cl + K \cdot SH = KCl + C_2H_5 \cdot SH.$$

Nach dieser Reaction wird gegenwärtig Aethylmercaptan in sehr grossem Massstabe fabrikmässig gewonnen (vgl. S. 216); man erhitzt zur Flüssigkeit condensirtes Chloräthyl mit einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfhydrat in starkwandigen, geräumigen Druckgefässen aus Metall im Wasserbade und destillirt darauf das gebildete Mercaptan aus dem Wasserbade ab.

Im Laboratorium bereitete man Mercaptan bisher meist durch Destillation von ätherschwefelsauren Salzen mit wässrigem Kaliumsulfhydrat:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OK + K \cdot SH = C_2H_5 \cdot SH + SO_2(OK)_2.$$

Es ist zweckmässig, in concentrirter Lösung und mit einem grossen Ueberschuss von Kaliumsulfhydrat zu arbeiten. Man braucht nicht von reinen krystallisirten ätherschwefelsauren Salzen auszugehen, sondern kann die erforderliche Lösung bereiten, indem man den betreffenden Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure mischt, nach dem Erkalten verdünnt, mit Sodalösung schwach alkalisch macht, die alkalische Lösung stark concentrirt und nun die grösste Menge des Glaubersalzes auskrystallisiren lässt. Die Mutterlauge, welche das ätherschwefelsaure Natriumsalz neben Glaubersalz enthält, wird nun nochmals durch Ein-

[1] Ann. **90**, 311.
[2] Vgl. Carius, Ann. **112**, 195; **119**, 289. — Kovalewsky, Ann. **119**, 303.

dampfen concentrirt, mit einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von 1 Th. Kali in 2 Th. Wasser gemischt, und die Mischung destillirt[1].

Theoretisch interessant (vgl. S. 222) ist die Bildung von Mercaptanen durch Reduction der Alkylsulfochloride[2]:

$$C_2H_5 \cdot SO_2Cl + 6H = C_2H_5 \cdot SH + 2H_2O + HCl.$$

Allgemeine Charakteristik. Die Mercaptane sind flüchtige Flüssigkeiten (Methylmercaptan ist bei Zimmertemperatur gasförmig), deren Siedepunkt erheblich niedriger liegt, als derjenige der entsprechenden Alkohole. In Wasser sind sie kaum löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; die hochmolecularen Glieder sind krystallisirbar. Die Mercaptane — namentlich diejenigen der niederen Reihen — besitzen einen höchst widerwärtigen und durchdringenden Geruch. Vom Aethylmercaptan reicht noch eine Quantität von $\frac{1}{460\,000\,000}$ mg zur Geruchswahrnehmung aus[3]; diese Menge ist etwa 250 mal geringer als die kleinste durch die Spektralanalyse erkennbare Natriummenge.

Die Mercaptane besitzen schwachen Säurecharakter, welcher auf der Vertretbarkeit des Wasserstoffatoms der SH-Gruppe durch Metallatome beruht; man nennt die so entstehenden Salze[4] „Mercaptide“. Die Mercaptide der Alkalimetalle, wie $C_2H_5 \cdot SNa$, sind in Wasser leicht löslich; infolge ihrer Bildung lösen sich daher die Mercaptane in wässrigen Alkalien auf und werden aus dieser Lösung durch Ansäuern wieder gefällt. Dies Verhalten unterscheidet sie scharf von den Alkoholen, welche zwar auch ein durch Metallatome vertretbares Wasserstoffatom besitzen, deren saure Natur aber nicht ausreicht, um die in Wasser unlöslichen Glieder — wie z. B. den Amylalkohol — in Alkalien löslich zu machen. Die Mercaptide der Alkalimetalle sind indess nicht sonderlich beständig; durch viel Wasser werden sie in der Kälte theilweise, beim Kochen mit Wasser vollständig in freies Mercaptan und Alkali zerlegt; auch Schwefelwasserstoff treibt aus ihnen die Mercaptane aus.

Besondere Neigung besitzen die Mercaptane zur Bildung von Salzen mit den Schwermetallen. Mit Quecksilberoxyd entstehen in lebhafter Reaction die meist aus Alkohol krystallisirbaren, farblosen Quecksilbermercaptide:

$$2C_2H_5 \cdot SH + HgO = H_2O + (C_2H_5 \cdot S)_2Hg.$$

Von diesem Verhalten rührt der Name Mercaptan (Corpus mercurio aptum) her. Analoge Verbindungen mit anderen Schwermetallen bilden sich beim Vermischen der Mercaptane mit essigsauren Metallsalzen in alkoholischer Lösung. Die Blei- und Kupfersalze sind meist gelb gefärbt. Von Salzsäure werden diese Mercaptide zu Metallchlorid und

---

[1] Klason, Ber. **20**, 3407. [2] Vogt, Ann. **119**, 152.
[3] E. Fischer u. Penzoldt, Ann. **239**, 131.
[4] Vgl. besonders Klason, J. pr. [2] **15**, 193. Ber. **20**, 3410.

Mercaptan zersetzt. Beim Erhitzen zerfallen die meisten Mercaptide in Metallsulfid und Alkylsulfid[1]:

$$(CH_3 \cdot S)_2Pb = PbS + (CH_3)_2S,$$

die Quecksilbermercaptide dagegen in Quecksilber und Alkyldisulfid[2]:

$$(C_2H_5 \cdot S)_2Hg = Hg + (C_2H_5 \cdot S)_2.$$

Mit alkoholischen Lösungen von Quecksilberchlorid bilden die Mercaptane schwer lösliche Verbindungen von der Formel $(C_nH_{2n+1} \cdot S)HgCl$.

Concentrirte Schwefelsäure[3] erzeugt aus den Mercaptanen keine den Aetherschwefelsäuren analoge Verbindungen, sondern oxydirt sie zu Disulfiden, wie $(C_2H_5)_2S_2$. In letztere gehen sie häufig auch schon durch Oxydation an der Luft — namentlich in Gegenwart von Ammoniak — über, ferner durch Einwirkung von Jod auf ihre Natriumsalze[4]:

$$2C_2H_5 \cdot S \cdot Na + 2J = 2NaJ + (C_2H_5 \cdot S)_2$$

und durch Einwirkung von Sulfurylchlorid[5]:

$$2C_2H_5 \cdot SH + SO_2Cl_2 = 2HCl + SO_2 + (C_2H_5 \cdot S)_2.$$

Oxydation mit Salpetersäure führt zu den Alkylsulfonsäuren:

$$C_2H_5 \cdot SH + 3O = C_2H_5 \cdot SO_3H.$$

Einzelne Glieder. Methylmercaptan $CH_3 \cdot SH$ kann nach den angegebenen allgemeinen Bildungsweisen erhalten werden[6]. Es bildet sich ferner bei der Gährung des Eiweisses, ist daher ein Bestandtheil des menschlichen Darminhalts und der Darmgase und bedingt, neben Skatol, wohl wesentlich den Gestank der Excremente[7]. Ein interessantes Derivat desselben, das Perchlormethylmercaptan[8] $CCl_3 \cdot SCl$, muss noch Erwähnung finden. Es entsteht neben Chlorschwefel durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart einer Spur von Jod. Es ist ein gelbes Oel von äusserst unangenehmem Geruch, siedet unter geringer Zersetzung bei 149° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·722. Beim Erhitzen mit Wasser wird es in Kohlensäure, Salzsäure und Schwefel zersetzt:

$$CCl_3 \cdot SCl + 2H_2O = CO_2 + 4HCl + S,$$

von Salpetersäure zu Trichlormethylsulfonsäurechlorid $CCl_3 \cdot SO_2Cl$ (s. S. 223) oxydirt. Wichtig ist seine Ueberführbarkeit in Thiocarbonylchlorid $CSCl_2$ durch Reduction (Darstellung des Thiophosgens, s. d. Kap. „Kohlensäure-Derivate"):

$$CCl_3 \cdot SCl + 2H = 2HCl + Cl \cdot CS \cdot Cl.$$

---

[1] Klason, Ber. **20**, 3412. [2] Otto, Ber. **13**, 1289.
[3] Erlenmeyer u. Lisenko, Jb. **1861**, 590.
[4] Kekulé u. Linnemann, Ann. **123**, 277.
[5] Courant u. v. Richter, Ber. **18**, 3178.
[6] Gregory, Ann. **15**, 239. — Obermeyer, Ber. **20**, 2918. — Klason, Ber. **20**, 3408.
[7] M. Nencki u. Sieber, Monatsh. **10**, 526. — L. Nencki, Monatsh. **10**, 862.
[8] Rathke, Ann. **167**, 195. — Klason, Ber. **20**, 2376.

Aethylmercaptan $C_2H_5 \cdot SH$ wurde als erster Repräsentant der Mercaptane 1833 von ZEISE[1] entdeckt. — Kühlt man seine Mischung mit Wasser unter 8° ab, so bilden sich farblose Krystalle des Hydrats $C_2H_6S + 18H_2O$; das Quecksilbermercaptid $(C_2H_5S)_2Hg$ bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 76°, das Bleimercaptid $(C_2H_5 \cdot S)_2Pb$ einen gelben krystallinischen Niederschlag vom Schmelzpunkt 150°; die durch Fällung mit Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung entstehende Verbindung $C_2H_5 \cdot S \cdot HgCl$ krystallisirt in hübschen farblosen Blättchen. — Das Aethylmercaptan wird gegenwärtig in grossem Massstabe hergestellt, da es zur Gewinnung des Schlafmittels „Sulfonal" (s. d.) gebraucht wird. Seine Fabrikation geschieht an möglichst abgelegenen Orten, da der furchtbare Geruch des Mercaptans noch in weiter Entfernung von der Fabrik die grössten Belästigungen der Anwohnerschaft hervorruft.

Ueber die Eigenschaften der Mercaptane siehe ferner die Tabelle Nr. 9 auf S. 221.

2. Alkylsulfide oder Thioäther.

Allgemeine Zusammensetzung: $(C_nH_{2n+1})_2S$.

Die **Sulfide** können aus den entsprechenden Aethern durch Behandlung mit Schwefelphosphor erhalten werden[2]. Man stellt sie durch doppelte Umsetzung von Halogenalkylen oder alkylschwefelsauren Salzen mit Kaliumsulfid dar:

$$2C_2H_5 \cdot J + K_2S = 2KJ + (C_2H_5)_2S;$$
$$2C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OK + K_2S = 2KO \cdot SO_2 \cdot OK + (C_2H_5)_2S.$$

Im letzteren Falle ist es wieder zweckmässig, mit einem erheblichen Ueberschuss von Kaliumsulfid zu arbeiten; die Darstellung ist ganz analog derjenigen der Mercaptane (s. S. 213), nur wendet man statt der ganz mit Schwefelwasserstoff gesättigten Kalilauge eine zur Hälfte gesättigte Lauge ($KSH + KOH = K_2S + H_2O$) an[3].

Aus den erwähnten Bildungsweisen ergiebt sich die Constitution der Sulfide ohne Weiteres als analog derjenigen der Aether. Es war vorauszusehen, dass ebenso, wie es neben einfachen auch gemischte Aether giebt, zu den einfachen Sulfiden eine Reihe von gemischten Sulfiden, welche zwei verschiedene Alkylradicale enthalten, treten werde. Dieselben werden durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die Natriumverbindungen der Mercaptane[4]:

$$C_2H_5 \cdot SNa + CH_3J = NaJ + C_2H_5 \cdot S \cdot CH_3$$

oder durch Destillation der Mercaptane in alkalischer Lösung mit ätherschwefelsauren Salzen[5]:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OK + CH_3 \cdot SK = CH_3 \cdot S \cdot C_2H_5 + KO \cdot SO_2 \cdot OK$$

erhalten.

---

[1] Ann. **11**, 1. — s. ferner LIEBIG, Ann. **11**, 14. — REGNAULT, Ann. **34**, 25. — KLASON, J. pr. [2] **15**, 193.
[2] KEKULÉ, Ann. **90**, 311. [3] KLASON, Ber. **20**, 3412.
[4] KRÜGER, J. pr. [2] **14**, 206. [5] KLASON, Ber. **20**, 3413.

Die Sulfide sind mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten von widerwärtigem Geruch. Während der Siedepunkt der Aether oft erheblich niedriger als derjenige der entsprechenden Alkohole liegt, sieden die Sulfide stets beträchtlich höher als die entsprechenden Mercaptane (vgl. die Tabelle Nr. 9 auf S. 221). Die Sulfide sind indifferente Verbindungen, in denen kein durch Metallatome vertretbarer Wasserstoff vorhanden ist, wie ihre Constitution es voraussehen lässt. Dagegen vereinigen sie sich mit verschiedenen Halogenverbindungen der Metalle zu gut krystallisirbaren Verbindungen[1], wie z. B. $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$, $(CH_3)_2S.HgJ_2$ etc. — Auch mit Brom und Jod liefern sie krystallinische Additionsprodukte[2] $(C_nH_{2n+1})_2S.Br_2$ und $(C_nH_{2n+1})_2S.J_2$. — Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure entstehen aus den Sulfiden die Nitrate der Sulfoxyde $(C_nH_{2n+1})_2SO.HNO_3$, bei stärkerer Einwirkung die Sulfone $(C_nH_{2n+1})_2SO_2$.

3. Sulfinverbindungen.

Als **Sulfinverbindungen** bezeichnet man eine Gruppe von mit merkwürdigen Eigenschaften begabten Verbindungen, denen einwerthige aus einem Schwefelatom und drei Kohlenwasserstoffradicalen bestehende Complexe:

$$\left.\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_mH_{2m+1} \\ C_oH_{2o+1} \end{matrix}\right\rangle \overset{IV}{S} -$$

gemeinsam sind. Diese Complexe spielen in ihnen die Rolle von stark basischen Radicalen; ihre Verbindungen mit Halogenatomen oder Säureradicalen:

$$(C_nH_{2n+1})_3SJ; \quad (C_nH_{2n+1})_3SCl; \quad (C_nH_{2n+1})_3S \cdot NO_3$$

sind neutrale, krystallisirbare Salze; die Verbindungen mit Hydroxyl:

$$(C_nH_{2n+1})_3S \cdot OH$$

sind in Wasser lösliche Basen, welche den stärksten anorganischen Basen — den Alkalien — gleichen (s. S. 218).

Den Ausgangspunkt zur Gewinnung dieser von v. Oefele[3] 1864 entdeckten Verbindungen bilden die Sulfinjodide:

$$(C_nH_{2n+1})_3SJ,$$

welche leicht durch Addition von Halogenalkylen zu Alkylsulfiden entstehen, z. B.:

$$(C_2H_5)_2S + C_2H_5 \cdot J = (C_2H_5)_3SJ;$$

diese Addition vollzieht sich zuweilen schon in der Kälte, oder man unterstützt sie durch Erwärmen. Man erhält die Sulfinjodide ferner durch Erhitzen von Halogenalkylen mit Schwefel[4] oder mit Schwefel-

[1] s. besonders Loir, Ann. **87**, 369; **107**, 234; ferner Blomstrand, J. pr. [2] **27**, 190; **38**, 345 u. 497.

[2] Cahours, Ann. **135**, 355. — Patein, Bull. **50**, 202.

[3] Ann. **132**. 82.

[4] Klinger, Ber. **10**, 1880. — Masson u. Kirkland, Journ. Soc. **1889 I**, 135.

metallen[1], wie Na_2S, CdS, As_2S_3 (z. B. aus Jodmethyl Trimethylsulfinjodid). Bei der Destillation zerlegen sie sich wieder in Halogenalkyle und Alkylsulfide. — Aus den Jodiden kann man durch doppelte Umsetzung eine Reihe von anderen Salzen[2] herstellen:

$$(CH_3)_3SJ + AgCl = AgJ + (CH_3)_3SCl,$$
$$(CH_3)_3SJ + AgNO_3 = AgJ + (CH_3)_3S \cdot NO_3 \text{ etc.}$$

Digerirt man die wässrige Lösung der Jodide mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man die Lösungen der Sulfinhydroxyde:

$$(CH_3)_3SJ + Ag \cdot OH = AgJ + (CH_3)_3S \cdot OH$$

als stark alkalisch reagirende Flüssigkeiten, aus welchen durch Eindampfen im Vacuum die Basen in zerfliesslichen Krystallen erhalten werden können. Dieselben fällen aus den Lösungen der Schwermetallsalze die Metalloxyde, sie treiben das Ammoniak aus seinen Salzen aus, sie ziehen an der Luft begierig Kohlensäure an und erinnern demnach in allen Stücken an das Verhalten der Alkalien.

Die Sulfinjodide mit gemischten Alkylresten gehen unter verschiedenen Bedingungen leicht in solche Sulfinjodide über, welche gleichartige Reste enthalten[3]. So erhält man z. B. schon beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von Diäthylmethylsulfinjodid auf dem Wasserbade Trimethylsulfinjodid. Es beruht dies auf einer Reihe von Spaltungen und Wiedervereinigungen. Es spaltet sich z. B. zunächst Ae_2MeSJ ($Ae = C_2H_5$; $Me = CH_3$) theilweise in Ae_2S und MeJ und theilweise in AeMeS und AeJ; nun entsteht aus AeMeS + MeJ : $AeMe_2SJ$; letzteres zerfällt einerseits in AeMeS und MeJ, andererseits in Me_2S und AeJ; und endlich vereinigen sich Me_2S und MeJ zu Me_3SJ.

In den obigen Formeln sind die Sulfinverbindungen von vierwerthigem Schwefel abgeleitet und als atomistische Verbindungen aufgefasst. Nach ihrer Entstehungsweise aus Sulfid und Halogenalkyl und im Hinblick auf den Zerfall in die beiden Componenten durch Erhitzen könnte man auch geneigt sein, sie als Molecularverbindungen:

$$(C_nH_{2n+1})_2S, C_nH_{2n+1} \cdot J$$

anzusprechen. Aber diese Auffassung würde den merkwürdigen chemischen Charakter der Verbindungen ganz unerklärt lassen. Es ist schon schwer zu begreifen, dass durch moleculare Aneinanderlagerung von zwei in Wasser unlöslichen flüssigen Verbindungen, wie Methylsulfid und Jodmethyl, ein leicht lösliches krystallisirbares Salz, das Trimethylsulfinjodid, entstehen soll. Noch grössere Schwierigkeiten würde aber das Verständniss der freien Basen bieten; erschiene doch das stark basische Trimethylsulfinhydroxyd als eine Molecularverbindung der beiden indifferenten Verbindungen Methylsulfid und Methylalkohol:

$$(CH_3)_2S, CH_3 \cdot OH.$$

---

[1] Klinger, Ber. **15**, 881. — Klinger u. Maassen, Ann. **252**, 256.

[2] s. besonders Dehn, Ann. Suppl. **4**, 90—100. — Brown u. Blaikie, J. pr. [2] **23**, 395. — Dobbin u Masson, J. pr. [2] **31**, 37. — Patein, Bull. **49**, 678; **50**, 201; [3] **2**, 159; **3**, 164.

[3] Klinger u. Maassen, Ann. **252**, 241.

Es liegt auf der Hand, dass eine solche Auffassung nicht zutreffend sein kann. Für die Beurtheilung der Constitution der Sulfinverbindungen ist ferner von Bedeutung die Entscheidung der Frage, ob aus Aethylsulfid und Jodmethyl einerseits und aus Methyläthylsulfid und Jodäthyl andererseits identische oder verschiedene Verbindungen entstehen. Als Molecularverbindungen müssten die beiden Reactionsprodukte:

$$(C_2H_5)_2S,\ CH_3J \quad \text{und} \quad {CH_3 \atop C_2H_5}\!\!>\!S,\ C_2H_5J$$

verschieden sein; als atomistische Verbindungen des vierwerthigen Schwefels erhalten beide die Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!S-J,$$

und ihre Gleichheit erscheint bei Voraussetzung der Gleichheit der vier Valenzen des Schwefels als theoretische Forderung. Diese Frage ist von KLINGER und MAASSEN[1] zu Gunsten der Identität entschieden worden. Definitiv ist das Problem der Constitution der Sulfinverbindungen damit freilich nicht zum Austrag gebracht, da ein gegenseitiger Austausch der Alkylgruppen zwischen den Sulfiden und Halogenalkylen nicht ganz undenkbar erscheint.

4. Disulfide und Polysulfide.

Die **Alkyldisulfide**, $C_nH_{2n+1}\cdot S\cdot S\cdot C_nH_{2n+1}$, entstehen bei der Destillation von ätherschwefelsauren Salzen mit Kaliumdisulfid[2]:

$$2C_2H_5\cdot O\cdot SO_2OK + K_2S_2 = (C_2H_5\cdot S)_2 + 2KO\cdot SO_2OK,$$

ebenso bei der Umsetzung von Halogenalkylen mit Kaliumdisulfid[3], ferner aus den Mercaptanen durch Oxydationswirkungen verschiedener Art (Einwirkung von Luft, von Jod auf die Natriummercaptide, von conc. Schwefelsäure, von Sulfurylchlorid, vgl. S. 215). Gemischte Alkyldisulfide können durch Einwirkung von Brom auf ein Gemenge zweier Mercaptane erhalten werden[4], z. B.

$$C_2H_5\cdot SH + C_5H_{11}\cdot SH + Br_2 = 2HBr + C_2H_5\cdot S\cdot S\cdot C_5H_{11}.$$

Die Disulfide sind in Wasser kaum lösliche Flüssigkeiten von unangenehmem Geruch und sieden bedeutend höher als die zugehörigen Mercaptane und Sulfide (vgl. Tab. Nr. 9 auf S. 221). Durch Reductionsmittel werden sie leicht in Mercaptane zurückgeführt:

$$C_2H_5\cdot S\cdot S\cdot C_2H_5 + 2H = 2C_2H_5\cdot SH;$$

fast augenblicklich findet diese Reduction beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium statt[5]:

$$(C_2H_5\cdot S)_2 + 2K_2S = 2C_2H_5\cdot SK + K_2S_2.$$

[1] Ann. **243**, 193; **252**, 241.
[2] ZEISE, Ann. **11**, 1. — MORIN, Ann. **32**, 267. — CAHOURS, Ann. **61**, 92.
[3] MILCH, Ber. **19**, 3131. [4] OTTO u. RÖSSING, Ber. **19**, 3132.
[5] OTTO u. RÖSSING, Ber. **19**, 3129.

Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefern die Disulfide Thiosulfonsäureester (vgl. S. 224):

$$\begin{array}{l} C_2H_5-S \\ \quad\;\; | \\ C_2H_5-S \end{array} + 2O = \begin{array}{l} C_2H_5-\overset{VI}{S}O_2 \\ \quad\;\; | \\ C_2H_5-S. \end{array}$$

Polysulfide[1]: Bei der Einwirkung von Chlorschwefel (S_2Cl_2) auf Mercaptane entstehen gelbliche nicht unzersetzt destillirbare Oele von höchst widerwärtigem Geruch, welche wahrscheinlich Tetrasulfide darstellen:

$$2C_2H_5SH + Cl_2S_2 = 2HCl + C_2H_5 \cdot S_4 \cdot C_2H_5.$$

Erhitzt man die so erhaltene Methylverbindung im Vacuum, so geht Methyltrisulfid $CH_3 \cdot S_3 \cdot CH_3$ als schwach gelbes Oel vom spec. Gew. 1·216 (bei 0°) über; es siedet im Vacuum bei 62°, bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung bei 170°.

5. Sulfoxyde und Sulfone[2].

Sulfoxyde $C_nH_{2n+1} \cdot SO \cdot C_nH_{2n+1}$ (von SAYTZEFF 1866 entdeckt): Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die Sulfide entstehen die Nitrate der Sulfoxyde $(C_nH_{2n+1})_2SO . HNO_3$; aus diesen unbeständigen Nitraten werden die Sulfoxyde selbst zuweilen schon durch Wasser, in anderen Fällen durch Bariumcarbonat oder andere Carbonate in Freiheit gesetzt. Es sind dies farblose, geruchlose, neutral reagirende Verbindungen, welche nicht unzersetzt destillirbar sind; sie sind in Alkohol und Aether leicht löslich, die niederen Glieder lösen sich auch in Wasser; durch Reductionsmittel (nascirender Wasserstoff), ebenso durch Phosphorpentachlorid werden sie leicht wieder in die Sulfide zurückverwandelt. Methyl- und Aethylsulfoxyd sind dicke Flüssigkeiten, welche in der Kälte erstarren; Schmelzpunkte der höheren Sulfoxyde s. in der Tabelle Nr. 9 auf S. 221.

Sulfone $C_nH_{2n+1} \cdot SO_2 \cdot C_nH_{2n+1}$ (1864 entdeckt durch v. OEFELE): Sie entstehen durch Oxydation der Sulfide oder Sulfoxyde vermittelst rauchender Salpetersäure oder Kaliumpermanganat. Sulfone bilden sich ferner bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf die Natriumsalze der Sulfinsäuren (vgl. S. 226):

$$C_2H_5 \cdot SO_2Na + Br \cdot C_2H_5 = NaBr + C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5.$$

Es sind farblose, geruchlose, krystallisirbare und unzersetzt destillirbare Verbindungen von grosser Beständigkeit. Die niederen Glieder sind in Wasser löslich. Durch nascirenden Wasserstoff und durch Phosphorpentachlorid werden die Sulfone im Gegensatz zu den Sulfoxyden nicht verändert. — Schmelzpunkte und Siedepunkte einzelner Sulfone s. in der folgenden Tabelle:

[1] KLASON, J. pr. [2] **15**, 214. — Ber. **20**, 3413.

[2] v. OEFELE, Ann. **132**, 86. — SAYTZEFF, Ann. **139**, 354; **144**, 148. — BECKMANN, J. pr. [2] **17**, 439. — WISSINGER, Ber. **20** c, 364. — GRABOWSKY, Ann. **175**, 348. — OTTO, Ber. **13**, 1278.

Tabelle Nr. 9.

	Mercaptan.		Sulfid.		Disulfid.		Sulfoxyd.	Sulfon.	
	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.	Schmelzpunkt.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.
Methyl-[1—7.32.33]	+6°	—	+37°	0·845(21°)	112°	1·064(0°)	—	+109°	238°
Aethyl-[1—10.24.32.33]	36°	0·839(20°)	92°	0·837(20°)	153°	0·993(20°)	—	70°	248°
Propyl-[11—15]	67°	—	142°	0·814(17°)	192°	—	+15°	29°	—
Isopropyl-[2.13.16]	57—60°	—	120°	—	174°	—	—	36°	—
Prim. norm. butyl-[17]	97°	0·858(0°)	182°	0·852(0°)	—	—	32°	43°	—
Isobutyl-[2.5.8.13.17.18]	88°	0·836(20°)	171°	0·836(10°)	220°	—	68°	17°	265°
Sec.-butyl-[19]	85°	0·830(17°)	165°	0·832(23°)	—	—	—	—	—
Tert.-butyl-[20]	65—67°	—	—	—	—	—	—	—	—
Isoamyl-[2.5.8.13.21—23.25.26]	117°	0·835(20°)	215°	0·843(20°)	250°	0·918(18°)	38°	31°	295°
Sec. norm. hexyl-[27]	142°	0·886(0°)	—	—	—	—	—	—	—
Prim. norm. heptyl-[31]	175°	—	298°	—	—	—	70°	80°	—
Prim. norm. octyl-[28]	—	—	—	0·842(17°)	—	—	—	—	—
	Cetylmercaptan[29] schmilzt bei 50·5°, Myricylmercaptan[30] bei 94·5°.		Cetylsulfid[29] schmilzt bei 57·5°.						

Citate zu der Tabelle Nr. 9: [1] KLASON, Ber. **20**, 3408. — [2] BECKMANN, J. pr. [2] **17**, 439. — [3] CAHOURS, Ann. **61**, 92. — [4] PIERRE, Ann. **80**, 128. — [5] SAYTZEFF, Ann. **139**, 354; **144**, 148. — [6] LOVÉN, Ber. **17**, 2820, 2823. — [7] KANONNIKOW, J. pr. [2] **31**, 342. — [8] NASINI, Ber. **15**, 2882. — [9] BÖTTGER, Ann. **223**, 348. — [10] PRINZ, Ann. **223**, 374, 378. — [11] RÖMER, Ber. **6**, 784. — [12] CAHOURS, Compt. rend. **76**, 133. — [13] SPRING u. LEGROS, Ber. **15**, 1940. — [14] SPRING u. WINSSINGER, Ber. **16**, 329. — [15] WINSSINGER, Jb. **1887**, 698. — [16] CLAUS, Ber. **5**, 659; **8**, 532. — [17] GRABOWSKY u. SAYTZEFF, Ann. **171**, 251; **175**, 348. — [18] HUMANN, Ann. **95**, 256. — [19] REYMANN, Ber.

7, 1287. — [20] DOBBIN, Journ. Soc. 57, 639. — [21] KRUTZSCH, Ann. 52, 317. — [22] BALARD, Ann. 52, 313. — [23] KOPP, Ann. 95, 346. — [24] v. OEFELE, Ann. 132, 86. — [25] SPRING u. WINSSINGER, Ber. 17, 538. — [26] HENRY, Jb. 1847/48, 699. — [27] ERLENMEYER und WANKLYN, Ann. 135, 150. — [28] MÖSLINGER, Ann. 185, 59. — [29] FRIDAU, Ann. 83, 16. — [30] PIEVERLING, Ann. 183, 349. — [31] WINSSINGER, Jb. 1887, 1280. — [32] REGNAULT, Ann. 34, 24. — [33] vgl. ferner die Citate auf S. 214—216.

6. Sulfosäuren und Thiosulfosäuren.

Die **Alkylsulfosäuren** (oder Alkylsulfonsäuren) $C_nH_{2n+1}\cdot SO_2\cdot SH$ entstehen durch Oxydation der Mercaptane mit Salpetersäure[1]:

$$C_2H_5\cdot SH + O_3 = C_2H_5\cdot SO_3H;$$

ihre Alkalisalze bilden sich bei der Einwirkung von Halogenalkylen[2] oder alkylschwefelsauren Alkalien[3] auf Alkalisulfite:

$$C_2H_5\cdot J + K\cdot SO_3K = KJ + C_2H_5\cdot SO_3K,$$
$$C_2H_5\cdot SO_4Na + Na\cdot SO_3Na = Na_2SO_4 + C_2H_5\cdot SO_3Na,$$

ihre Ester bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Silbersulfit[4]:

$$2C_2H_5\cdot J + Ag\cdot SO_2\cdot OAg = C_2H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot C_2H_5.$$

Die Sulfonsäuren sind sehr stark saure, beständige Verbindungen; sie lösen sich sehr leicht in Wasser, sind meist krystallisirbar, aber sehr zerfliesslich. Durch Kochen mit Alkalien oder mit Säuren werden sie nicht verändert. Phosphorpentachlorid erzeugt aus ihnen die Alkylsulfochloride[5] $C_nH_{2n+1}\cdot SO_2Cl$: unzersetzt siedende Flüssigkeiten, welche sich mit Wasser wieder langsam zu den Sulfosäuren, mit Alkoholen (bezw. Alkoholaten) zu ihren Estern umsetzen. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) werden die Chloride wieder zu den Mercaptanen reducirt:

$$C_2H_5\cdot SO_2Cl + 6H = C_2H_5\cdot SH + 2H_2O + HCl.$$

Die Bildung der Sulfosäuren durch Oxydation der Mercaptane im Verein mit der Rückführbarkeit ihrer Chloride in die Mercaptane zeigt, dass in ihren Molecülen der Alkylrest direct — ohne Vermittelung von Sauerstoffatomen — am Schwefel haftet. Die Bildung eines Chlorids durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und die Umsetzungen dieses Chlorids in die freie Säure bezw. ihre Ester zeigt die Gegenwart einer Hydroxylgruppe an. Diese Hydroxylgruppe kann nicht im Alkylrest enthalten sein, da dann die Bildung aus Halogenalkylen und Sulfiten unverständlich wäre, sondern sie muss ihren Sitz am Schwefel haben. Die Constitution der freien Säuren ist demnach durch die Formel:

$$C_nH_{2n+1}\cdot SO_2\cdot OH,$$

diejenige der Ester durch die Formel:

$$C_nH_{2n+1}\cdot SO_2\cdot O\cdot C_nH_{2n+1}$$

[1] LÖWIG u. WEIDMANN, KOPP, Ann. 35, 346.

[2] GRAEBE, Ann. 146, 37. — STRECKER, Ann. 148, 90. — BENDER, Ann. 148, 96. — COLLMANN, Ann. 148, 101. — HEMILIAN, Ann. 168, 145.

[3] FR. MAYER, Ber. 23, 908. [4] KURBATOW, Ann. 173, 7.

[5] CARIUS, J. pr. [2] 2, 262.

wiederzugeben. Letztere sind isomer mit den aus Thionylchlorid und Alkoholen entstehenden Schwefligsäureestern (S. 201—202) $C_nH_{2n+1}\cdot O\cdot SO\cdot O\cdot C_nH_{2n+1}$, welche beide Alkylreste an Sauerstoff gebunden enthalten, während in den Sulfonsäureestern nur der eine mit Sauerstoff, der andere mit Schwefel verbunden ist. Dieser Constitutionsunterschied prägt sich besonders deutlich in dem Verhalten bei der „Verseifung" durch kochende Alkalien oder Säuren aus; nur die an Sauerstoff gebundenen Alkylreste werden hierdurch in Form von Alkoholen abgespalten, während die Bindung des Alkylrestes an Schwefel jenen Angriffen widersteht. Die Schwefligsäureester werden demnach vollständig zu Alkoholen und schwefliger Säure verseift:

$$SO(O\cdot C_2H_5) + 2H_2O = SO(OH)_2 + 2OH\cdot C_2H_5,$$

aus den Sulfonsäureestern aber wird nur ein Alkylrest abgespalten:

$$C_2H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot C_2H_5 + H_2O = C_2H_5\cdot SO_2\cdot OH + OH\cdot C_2H_5;$$

es entstehen die Sulfonsäuren, welche durch kochende Alkalien und Säuren nicht verändert werden.

Die im Vorstehenden begründete Auffassung der Sulfonsäuren ist von Wichtigkeit für die Frage nach der Constitution der schwefligsauren Salze. Wenn Sulfonsäuren und ihre Ester aus schwefligsauren Sälzen durch Austausch der Metallatome gegen Alkylreste entstehen (s. S. 222), so drängt sich die Ansicht auf, dass die Metallatome in den Sulfiten auf dieselbe Weise gebunden sind, wie die Alkylreste in den Sulfonsäureestern, d. h. dass eines derselben direct an dem Schwefelatom, das andere durch Vermittelung von Sauerstoff daran haftet:

$$Na—SO_2—ONa;$$

wahrscheinlich wird auch der freien schwefligen Säure nicht die den sogenannten Schwefligsäureestern entsprechende Formel $OH\cdot SO\cdot OH$, sondern die unsymmetrische den Sulfonsäureestern entsprechende Formel $H\cdot SO_2\cdot OH$ zugeschrieben werden müssen.

Methylsulfonsäure[1] $CH_3\cdot SO_3H$ ist ein farbloser Syrup, der sich oberhalb 130° zersetzt. Ein besonderes Interesse bietet ihre 1845 von Kolbe ausgeführte Synthese aus den Elementen; durch Einwirkung von Chlor auf feuchten Schwefelkohlenstoff (vgl. S. 215) erhält man das Trichlormethylsulfochlorid $CCl_3\cdot SO_2Cl$:

$$CS_2 + 10Cl + 2H_2O = CCl_3\cdot SO_2Cl + 4HCl + SCl_2.$$

Dieses Chlorid — campherartige, leicht sublimirende Krystalle von charakteristischem durchdringendem Geruch, welche bei 135° schmelzen und bei 170° sieden, — liefert bei der Zersetzung mit Wasser die Trichlormethylsulfosäure $CCl_3\cdot SO_3H$, welche mit 1 Mol. H_2O in zerfliesslichen

[1] Kolbe, Ann. **54**, 145. — Muspratt, Ann. **65**, 259. — Loew, Ztschr. Chem. **1869**, 82. — Nithack, Ann. **218**, 283. — Mc. Govan, J. pr. [2] **30**, 280. — Bassett, Jb. **1886**, 1534.

kleinen Prismen krystallisirt. Durch Reduction der letzteren mit nascirendem Wasserstoff entsteht nun unter Bildung der Zwischenstufen $CHCl_2 \cdot SO_3H$ und $CH_2Cl \cdot SO_3H$ endlich die Methylsulfosäure $CH_3 \cdot SO_3H$.

Aethylsulfonsäure[1] $C_2H_5 \cdot SO_3H$: zerfliessliche, krystallinische Masse; das Chlorid $C_2H_5 \cdot SO_2Cl$ siedet bei 171° und besitzt bei 22·5° das spec. Gew. 1·357; der Aethylester $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5$ siedet bei 203° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·171.

Die **Thiosulfonsäuren** $C_nH_{2n+1} \cdot SO_2 \cdot SH$ enthalten an Stelle der Hydroxylgruppe der Sulfosäuren eine Sulfhydryl-Gruppe. Ihre Salze bilden sich bei der Einwirkung von Schwefelkalium auf die Sulfochloride[2]:

$$C_2H_5 \cdot SO_2Cl + K_2S = KCl + C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot SK;$$

diese Reaction besteht indess nicht in einem einfachen Austausch des Chloratoms gegen die Gruppe —SK, sondern es bildet sich zunächst unter Abscheidung von Schwefel sulfinsaures Salz:

$$C_2H_5 \cdot SO_2Cl + K_2S = C_2H_5 \cdot SO_2K + KCl + S,$$

welches dann erst durch Wiederaufnahme des Schwefels in thiosulfonsaures Salz übergeht:

$$C_2H_5 \cdot SO_2K + S = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot SK.$$

Die Ester der Thiosulfonsäuren[3] $C_nH_{2n+1} \cdot SO_2 \cdot SC_nH_{2n+1}$ entstehen aus den Salzen durch Einwirkung von Halogenalkylen:

$$C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot SK + Br \cdot C_2H_5 = KBr + C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot SC_2H_5;$$

mit ihnen sind identisch die Oxydationsprodukte, welche aus den Alkyldisulfiden (vgl. S. 220) bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure durch Aufnahme von zwei Sauerstoffatomen sich bilden:

$$\begin{array}{l} C_2H_5-S \\ \quad | \\ C_2H_5-S \end{array} + 2O = \begin{array}{l} C_2H_5-SO_2 \\ \quad | \\ C_2H_5-S \end{array}.$$

Man bezeichnet sie daher auch als Alkyldisulfoxyde. Es sind Flüssigkeiten von höchst unangenehmem Geruch, welche für sich nicht ohne Zersetzung flüchtig sind, wohl aber mit Wasserdämpfen. Durch Kaliumsulfid in alkoholischer Lösung werden sie zu Mercaptiden und thiosulfonsauren Salzen verseift:

$$C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot SC_2H_5 + K_2S = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot SK + KS \cdot C_2H_5,$$

von Zinkstaub in Sulfinsäuren und Mercaptane zerlegt:

$$2C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot SC_2H_5 + 2Zn = (C_2H_5 \cdot SO_2)_2Zn + Zn(S \cdot C_2H_5)_2.$$

---

[1] Fr. Mayer, Ber. **23**, 908. — Franchimont u. Klobbie, Rec. trav. chim. **5**, 275.

[2] Spring, Ber. **7**, 1162.

[3] Löwig u. Weidmann, Kopp, Ann. **35**, 343. — Lukaschewicz, Ztschr. Chem. **1868**, 641. — Pauly u. Otto, Ber. **11**, 2073. — Otto, Ber. **15**, 121. — Otto u. Rössing, Ber. **19**, 3131.

7. Alkylthioschwefelsäuren[1].

Allgemeine Zusammensetzung: $C_nH_{2n+1}\cdot S\cdot SO_2\cdot SH$.

Durch Digeriren von thioschwefelsaurem Natrium mit Halogenalkylen sind eine Reihe von Natriumsalzen der Alkylthioschwefelsäuren erhalten worden:

$$NaO\cdot SO_2\cdot SNa + Br\cdot C_2H_5 = NaBr + NaO\cdot SO_2\cdot SC_2H_5;$$

das äthylthioschwefelsaure Natrium (BUNTE'sches Salz) entsteht auch durch Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Natriumsulfit und Natriummercaptid:

$$NaO\cdot SO_2\cdot Na + J_2 + Na\cdot SC_2H_5 = 2\,NaJ + NaO\cdot SO_2\cdot SC_2H_5.$$

Diese Salze sind in Wasser und Alkohol löslich und krystallisiren sehr schön. Sie gleichen in ihrer Constitution den ätherschwefelsauren Salzen:

$$\begin{matrix} C_2H_5\cdot O \\ NaO \end{matrix}\Big\rangle SO_2 \qquad \begin{matrix} C_2H_5\cdot S \\ NaO \end{matrix}\Big\rangle SO_2$$

äthylschwefels. Natrium . äthylthioschwefels. Natrium.

Dem entsprechend zersetzen sie sich in angesäuerter Lösung leicht in Mercaptan und Schwefelsäure:

$$OH\cdot SO_2\cdot SC_2H_5 + H_2O = OH\cdot SO_2\cdot OH + SH\cdot C_2H_5.$$

Beim Erhitzen zerfallen die Natriumsalze in Alkyldisulfide, Schwefeldioxyd und Natriumsulfat:

$$2\,C_2H_5\cdot S\cdot SO_2\cdot ONa = (C_2H_5\cdot S)_2 + SO_2 + SO_2(ONa)_2.$$

8. Alkylsulfinsäuren[2].

Allgemeine Zusammensetzung: $C_nH_{2n+1}\cdot SO_2H$.

Als **Sulfinsäuren** bezeichnet man eine Reihe von Säuren, welche um ein Sauerstoffatom ärmer sind als die entsprechenden Sulfonsäuren. Ihre Zinksalze werden aus den Chloriden der letzteren durch Austausch des Chloratoms bei der Einwirkung von Zinkstaub unter Wasser gewonnen:

$$2\,C_2H_5\cdot SO_2Cl + 2\,Zn = (C_2H_5\cdot SO_2)_2Zn + ZnCl_2;$$

sie entstehen ferner durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Zinkalkyle:

$$(C_2H_5)_2Zn + 2\,SO_2 = (C_2H_5\cdot SO_2)_2Zn.$$

Die Bildung der Sulfinsäuren aus den Sulfonsäuren durch Vermittelung der Sulfochloride erfährt die einfachste Deutung, wenn man in den Sulfinsäuren einem Wasserstoffatom denselben Platz zuweist wie der Hydroxylgruppe in den Sulfosäuren:

$$C_nH_{2n+1}\cdot S\begin{matrix} \nearrow O \\ \Leftarrow O \\ \searrow OH \end{matrix}; \qquad C_nH_{2n+1}\cdot S\begin{matrix} \nearrow O \\ \Leftarrow O \\ \searrow Cl \end{matrix}; \qquad C_nH_{2n+1}\cdot S\begin{matrix} \nearrow O \\ \Leftarrow O \\ \searrow H \end{matrix}.$$

Sulfonsäure Sulfonchlorid Sulfinsäure.

---

[1] BUNTE, Ber. **7**, 646. — SPRING, Ber. **7**, 1162. — SPRING u. LEGROS, Ber. **15**, 1938. — Farbenfabr. vorm. BAYER u. Co., D. P. 46333; Ber. **22 c**, 115.

[2] HOBSON, Ann. **102**, 72; **106**, 287. — WISCHIN, Ann. **139**, 364. — PAULY, Ber. **10**, 941. — R. OTTO, Ber. **13**, 1278. — CLAESSON, J. pr. [2] **15**, 222.

Diese Auffassung findet ferner eine Stütze in der Bildung von Sulfonen aus den Salzen der Sulfinsäuren durch Einwirkung von Halogenalkylen:

$$C_2H_5{-}SO_2{-}Na + C_2H_5{\cdot}Br = NaBr + C_2H_5{-}SO_2{-}C_2H_5.$$

An den aromatischen Sulfinsäuren (s. dort) sind indess Beobachtungen gemacht, welche zeigen, dass die Sulfinsäuren auch im Sinne der von vierwerthigem Schwefel abgeleiteten Formel:

$$R{-}S\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$$

reagiren und den Sulfonen isomere Ester von der Structur $R{\cdot}SO{-}O{\cdot}C_2H_5$ bilden können.

Die freien Sulfinsäuren der aliphatischen Reihe sind syrupartig, in Wasser leicht löslich und leicht zu den Sulfosäuren oxydirbar.

Die Sulfonsäuren sind Abkömmlinge der Schwefelsäure, in denen eine Hydroxylgruppe des Schwefelsäurehydrats durch einen Kohlenwasserstoffrest vertreten ist; ebenso können die Sulfinsäuren von dem Hydrat der schwefligen Säure abgeleitet werden:

$$SO_2\begin{matrix}\nearrow OH \\ \searrow OH\end{matrix}$$
Schwefelsäurehydrat.

$$SO_2\begin{matrix}\nearrow R \\ \searrow OH\end{matrix}$$
Sulfonsäure.

$$SO_2\begin{matrix}\nearrow OH \\ \searrow H\end{matrix}$$
Schwefligsäurehydrat.

$$SO_2\begin{matrix}\nearrow R \\ \searrow H\end{matrix}$$
Sulfinsäure.

Selen- und Tellur-Verbindungen.

Aus Kaliumhydroselenid (KHSe) und äthylschwefelsaurem Calcium ist das Aethylselenmercaptan $C_2H_5{\cdot}SeH$ als eine flüchtige Flüssigkeit von widrigem Geruch erhalten, welche lebhaft mit Quecksilberoxyd reagirt[1]. — Genauer untersucht sind einige Selenide[2] $(C_nH_{2n+1})_2Se$, welche durch Destillation von Selenkalium K_2Se mit ätherschwefelsauren Salzen erhalten werden. Methylselenid $(CH_3)_2Se$ siedet bei 58°, Aethylselenid $(C_2H_5)_2Se$ bei 108°. Mit concentrirter Salpetersäure liefern sie die Nitrate der Selenoxyde $(C_nH_{2n+1})_2SeO{\cdot}HNO_3$, aus deren Lösungen Salzsäure die Chloride $(C_nH_{2n+1})_2SeCl_2$ niederschlägt. Mit Halogenalkylen treten sie zu Seleninverbindungen wie z. B. $(C_2H_5)_3SeJ$ zusammen, welche sich den Sulfinverbindungen analog verhalten. — Aus Kaliumdiselenid K_2Se_2 und ätherschwefelsauren Salzen entstehen Alkyldiselenide $C_nH_{2n+1}{\cdot}Se{\cdot}Se{\cdot}C_nH_{2n+1}$, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure den Sulfinsäuren analog zusammengesetzte Seleninsäuren $C_nH_{2n+1}{\cdot}SeO_2H$ liefern.

Selenverbindungen, welche den Sulfonen entsprechen, sind nicht bekannt, ebensowenig die den Sulfosäuren entsprechenden Alkylselenosäuren $C_nH_{2n+1}{\cdot}SeO_3H$. Die Alkylverbindungen, welche aus selenigsaurem Silber und Halogenalkylen entstehen, sind — abweichend von den in der entsprechenden Reaction gebildeten Schwefel-

---

[1] Siemens, Ann. 61, 360.

[2] Löwig, Pogg. 37, 552. — Joy, Ann. 86, 35. — Wöhler u. Dean, Ann. 97, 5. — Rathke, Ann. 152, 210, 216. — Jackson, Ann. 179, 1. — Pieverling, Ann. 185, 331.

verbindungen — nicht als Alkylselenosäureester $C_nH_{2n+1}\cdot\overset{VI}{Se}O_2\cdot OC_nH_{2n+1}$, sondern als Ester einer symmetrischen selenigen Säure $C_nH_{2n+1}\cdot O\cdot\overset{IV}{Se}O\cdot O\cdot C_nH_{2n+1}$ anzusprechen, da sie vollständig in Alkohol und selenige Säure verseifbar sind (vgl. S. 202 und 222—223)[1]. Demzufolge besitzen wahrscheinlich die Selenite die von den Sulfiten abweichende Constitution:

$$\overset{I}{Me}O\cdot\overset{IV}{Se}O\cdot O\overset{I}{Me}.$$

Tellurmercaptane sind nicht bekannt. — Telluride[2] $(C_nH_{2n+1})_2Te$ entstehen durch Destillation von Tellurkalium K_2Te mit ätherschwefelsauren Salzen. Aethyltellurid $(C_2H_5)_2Te$ siedet bei 137·5°. Durch Oxydation mit Salpetersäure liefern die Telluride die Nitrate der Telluroxyde $(C_nH_{2n+1})_2TeO\cdot HNO_3$; aus den Lösungen derselben schlägt Salzsäure die Chloride $(C_nH_{2n+1})_2TeCl_2$ nieder, und aus letzteren erhält man durch Silberoxyd die wasserlöslichen, alkalisch reagirenden freien Oxyde $(C_nH_{2n+1})_2TeO$. — Den Sulfinverbindungen entsprechende Tellurverbindungen sind durch Addition von Halogenalkylen zu Telluriden darstellbar; Triäthyltellurchlorid $(C_2H_5)_3TeCl$ entsteht auch durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Tellurtetrachlorid; es schmilzt bei 174°, das entsprechende Bromid bei 162°, das Jodid bei 92°.

Fünftes Kapitel.

Alkylverbindungen, deren Alkylrest an Stickstoff gebunden ist.

(Amine. — Quaternäre Ammoniumverbindungen. — Hydrazine und Tetrazone. — Hydroxylamin-Derivate. — Carbylamine. — Nitroparaffine.)

Uebersicht über die wichtigsten Verbindungsformen mit an Stickstoff gebundenen Alkylresten: In den Estern der Stickstoffsäuren (S. 205 ff.) lernten wir schon stickstoffhaltige Alkylverbindungen (wie z. B. $C_2H_5\cdot O\cdot NO_2$) kennen, in welchen indess der Alkylrest nicht direct, sondern erst durch Vermittelung eines Sauerstoffatoms an das Stickstoffatom gebunden ist. Den Gegenstand dieses Kapitels bilden solche Alkylverbindungen, welche ihren Alkylrest in unmittelbarer Bindung mit Stickstoff enthalten.

Die wichtigsten dieser Verbindungen leiten sich von der einfachsten Wasserstoffverbindung des Stickstoffs, dem Ammoniak, durch Vertretung der Wasserstoffatome mittelst der Kohlenwasserstoffreste ab. Man bezeichnet sie als Amine und unterscheidet — je nachdem ein, zwei oder alle drei Wasserstoffatome substituirt sind — primäre, secundäre

---

[1] Michaelis u. Landmann, Ann. **241**, 150.

[2] Wöhler, Ann. **35**, 111; **84**, 69. — Mallet, Ann. **79**, 223. — Wöhler u. Dean, Ann. **93**, 233; **97**, 1. — Heeren, Jb. **1861**, 565. — Becker, Ann. **180**, 263. — Marquardt u. Michaelis, Ber. **21**, 2042.

und tertiäre Amine; auch nennt man die drei Klassen zuweilen Amidbasen, Imidbasen und Nitrilbasen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N; \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N; \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$$

primäres Amin od. Amidbase — secundäres Amin od. Imidbase — tertiäres Amin od. Nitrilbase.

In diesen Aminen besitzt das Stickstoffatom ebenso wie im Ammoniak die Fähigkeit, aus dem Zustand der Dreiwerthigkeit in den der Fünfwerthigkeit überzugehen. Dies äussert sich zunächst in der Neigung zur Bildung von Salzen, welche — analog dem Salmiak — von fünfwerthigem Stickstoff abzuleiten sind, wie z. B.:

$$\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\!\!>\overset{v}{N}\!<\!\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}.$$

Ferner wird dadurch die Existenz von Verbindungen bedingt, welche von dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd:

$$H_4 \vdots \overset{v}{N}-OH$$

durch Substitution seiner vier an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome deriviren:

$$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\overset{v}{N}\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}.$$

Man bezeichnet diese besonders stark basischen Verbindungen, aus welchen durch Austausch des Hydroxylwasserstoffatoms gegen Säurereste Salze entstehen, als quaternäre Ammoniumbasen.

Das Ammoniak war bis vor Kurzem die einzige bekannte Wasserstoffverbindung des Stickstoffs; jetzt steht ihm zur Seite das von Curtius entdeckte Diamid:

$$H_2N-NH_2.$$

Die organischen Abkömmlinge dieses Diamids, welche ein Wasserstoffatom:

$$C_2H_5\cdot NH\cdot NH_2$$

oder mehrere durch Kohlenwasserstoffreste vertreten enthalten, sind schon viel länger bekannt, als das Diamid selbst. Die Existenz dieser „Hydrazine“ genannten Verbindungen war einer der Anlässe für die vielfachen, endlich von Erfolg gekrönten Bemühungen zur Auffindung des Stammkörpers $NH_2\cdot NH_2$.

Bei den basischen Stickstoffverbindungen sind ferner die Alkylderivate des Hydroxylamins zu erwähnen, wie z. B.:

$$\begin{matrix}CH_3\\H\\OH\end{matrix}\!\!>N; \quad \begin{matrix}H\\H\\CH_3\cdot O\end{matrix}\!\!>N; \quad \begin{matrix}C_2H_5\\H\\C_2H_5\cdot O\end{matrix}\!\!>N.$$

Zu den Alkylabkömmlingen des Ammoniaks gehören endlich noch die Carbylamine (Isonitrile, Isocyanide) — Verbindungen, in welchen an ein Stickstoffatom ein Alkylradical gebunden ist, während die übrigen Valenzen des Stickstoffatoms durch ein Kohlenstoffatom gesättigt sind:

$$C_nH_{2n+1}\cdot\overset{III}{N}=C= \quad \text{oder} \quad C_nH_{2n+1}\cdot\overset{V}{N}\equiv C.$$

Den Ammoniakabkömmlingen gegenüber stehen die nicht basischen Nitroverbindungen, welche von der Salpetersäure $OH\cdot NO_2$ abgeleitet werden können. Sie enthalten an Stelle der Hydroxylgruppe einen Alkylrest und sind demnach durch die allgemeine Formel:

$$C_nH_{2n+1}\cdot NO_2$$

auszudrücken.

1. Alkylamine.

Allgemeine Zusammensetzung: $C_nH_{2n+3}N$.

Die Entdeckung der aliphatischen Amine verdanken wir WURTZ[1], welcher 1848 als erste Repräsentanten der primären Amine das Methylamin und Aethylamin gewann. Kurze Zeit darauf (1850) lehrte A. W. HOFMANN[2] die unter den unten folgenden Bildungsweisen zuerst besprochene Reaction kennen, welche die Kenntniss der secundären und tertiären Amine und der quaternären Ammoniumverbindungen erschloss. Seine klassischen Untersuchungen sind für die Chemie dieser Körpergruppe von grundlegender Bedeutung.

Die **Constitution der Amine** kann nach den unten angegebenen Bildungsprocessen nicht zweifelhaft sein. Aus dem Ammoniak durch Austausch der Wasserstoffatome gegen Alkylreste entstehend, sind sie eben als dem Ammoniak ganz analog gebaut aufzufassen, zumal auch das Verhalten in mancherlei Reactionen zeigte, dass der Alkylrest in ihre Molecüle unverändert eingetreten ist; so lässt sich z. B. das Aethylamin $C_2H_5\cdot NH_2$ durch salpetrige Säure in den Aethylalkohol $C_2H_5\cdot OH$ zurückführen, und aus dem Trimethylamin $(CH_3)_3N$ lassen sich durch Erhitzen des salzsauren Salzes alle drei Methylgruppen in Form von Chlormethyl $CH_3\cdot Cl$ wiedergewinnen.

Entstehungsweisen und Darstellungsmethoden. 1. Durch directe Einführung von Alkylresten in das Ammoniak (A. W. HOFMANN). Der Ersatz der Ammoniak-Wasserstoffatome durch Alkylreste erfolgt, wenn man auf wässriges oder alkoholisches Ammoniak die Halogenalkyle in der Wärme einwirken lässt. Das Halogenatom tritt mit einem Wasserstoffatom des Ammoniaks als Halogenwasserstoff aus, und an die Stelle des letzteren tritt der Alkylrest; so entsteht ein Molecül Alkylamin und ein Molecül Halogenwasserstoff, welche sich mit einander zu einem Salz vereinigen:

1. $$C_nH_{2n+1}\cdot Br + NH_3 = C_nH_{2n+1}\cdot NH_2.HBr.$$

---

[1] Ann. **71**, 330; **76**, 317. [2] Ann. **73**, 91; **74**, 159; **78**, 253; **79**, 16.

Aber die Reaction bleibt nicht bei der Bildung des primären Amins stehen, vielmehr reagirt nun das Halogenalkyl auf das aus dem Salz durch noch vorhandenes Ammoniak frei gemachte primäre Amin in derselben Weise wie vorher auf das Ammoniak:

2. $$C_nH_{2n+1}\cdot Br + C_nH_{2n+1}\cdot NH_2 = (C_nH_{2n+1})_2NH.HBr,$$

und es bildet sich das secundäre Amin, aus welchem nun durch weitere Einwirkung des Halogenalkyls:

3. $$C_nH_{2n+1}\cdot Br + (C_nH_{2n+1})_2NH = (C_nH_{2n+1})_3N.HBr$$

das tertiäre Amin entsteht. Endlich vereinigt sich das tertiäre Amin mit Halogenalkyl zu einem quaternären Ammoniumsalz:

4. $$C_nH_{2n+1}\cdot Br + (C_nH_{2n+1})_3N = (C_nH_{2n+1})_4NBr.$$

Diese vier Reactionen[1] verlaufen bei Anwendung von primären Halogenalkylen ($C_nH_{2n+1}\cdot CH_2Br$) meist neben einander, und man erhält daher ein Gemisch von Amidbasen, Imidbasen, Nitrilbasen und quaternären Ammoniumbasen, deren Trennung gleich besprochen werden wird. Es hängt von der Natur des einzuführenden Alkylrestes ab, welche Reactionsphase besonders bevorzugt ist[2]. Bei den Jodiden der tertiären Alkohole versagt die Reaction, da dieselben durch Ammoniak in Jodwasserstoff und Alkylene C_nH_{2n} gespalten werden.

Statt der Halogenalkyle kann man sich auch der Alkylester von Mineralsäuren[3], z. B. in vielen Fällen mit Vortheil der Alkylnitrate, bedienen:

$$C_2H_5\cdot O\cdot NO_2 + NH_3 = C_2H_5\cdot NH_2.HNO_3 \text{ etc.}$$

Aus den Alkoholen direct[4] erhält man die Amine durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 250—260°, z. B.:

$$(C_4H_9)OH + NH_3 = (C_4H_9)NH_2 + H_2O,$$
$$2(C_4H_9)OH + NH_3 = (C_4H_9)_2NH + 2H_2O,$$
$$3(C_4H_9)OH + NH_3 = (C_4H_9)_3N + 3H_2O.$$

Quaternäre Ammoniumverbindungen bilden sich in diesem Falle nicht.

Nach diesen auf der directen Einführung der Alkylreste in das Ammoniak beruhenden Methoden erhält man also meist ein Gemisch von primären, secundären und tertiären Aminen und eventuell auch von quaternären Ammoniumverbindungen, welche nun von einander zu trennen sind. Die Trennung der Ammoniumbasen von den Aminen gelingt sehr leicht, da ihre Salze im Gegensatz zu den Aminsalzen von

[1] Ueber d. Theorie des Vorgangs vgl. Malbot, Ann. ch. [6] **13**, 451.

[2] Vgl. hierüber Malbot, Compt. rend. **104**, 64, 998; **105**, 574. — Jahn, Monatsh. **3**, 165. — v. d. Zande, Rec. trav. chim. **8**, 202.

[3] Vgl. z. B. Lea, Jb. **1861**, 493; **1862**, 331. — Erlenmeyer u. Carl, Jb. **1875**, 617. — Claesson u. Lundvall, Ber. **13**, 1699. — Wallach u. Schulze, Ber. **14**, 421. — Duvillier u. Buisine, Ann. ch. [5] **23**, 321. — Duvillier u. Malbot, Ann. ch. [6] **10**, 284.

[4] Merz u. Gåsiorowsky, Ber. **17**, 623.

Alkalien nicht zerlegt werden; man braucht daher nur das Salzgemenge mit einer Alkalilösung zu destilliren, um sämmtliche Amine (neben dem nicht in Reaction getretenen Ammoniak) im Destillate anzusammeln, während die nicht flüchtigen Ammoniumverbindungen als Salze im Rückstand bleiben. Die einzelnen Amine der drei Klassen nun von einander durch fractionirte Destillation zu trennen ist praktisch in vielen Fällen kaum ausführbar, selbst wenn zwischen ihren Siedepunkten nicht unerhebliche Differenzen bestehen; man muss daher für die Trennung der Amine[1] meist Methoden anwenden, welche auf dem verschiedenartigen chemischen Verhalten der Amid-, Imid- und Nitrilbasen beruhen.

Ein allgemein brauchbares Verfahren zur Erreichung dieses Zieles lässt sich kaum angeben; man muss vielmehr die Trennungsmethode den einzelnen Fällen anpassen. Für die Aethylbasen führt z. B. folgender von A. W. Hofmann[2] vorgeschlagener Weg zum Ziel. Man bringt das Gemenge der wasserfreien Amine mit trockenem Oxalsäurediäthylester $C_2O_2(O\cdot C_2H_5)_2$ zusammen; hierdurch entsteht aus dem Aethylamin Diäthyloxamid:

$$C_2O_2(O\cdot C_2H_5)_2 + 2NH_2\cdot C_2H_5 = 2C_2H_5\cdot OH + C_2O_2(NH\cdot C_2H_5)_2,$$

aus dem Diäthylamin Diäthyloxaminsäureester:

$$C_2O_2(O\cdot C_2H_5)_2 + NH(C_2H_5)_2 = C_2H_5\cdot OH + C_2O_2{<}^{N(C_2H_5)_2}_{O\cdot C_2H_5},$$

während das Triäthylamin überhaupt unverändert bleibt und daher beim Erwärmen des Reactionsgemisches direct abdestillirt werden kann. Von jenen beiden Reactionsprodukten kann nun das Diäthyloxamid, da es fest ist, leicht durch Absaugen des öligen Antheils rein erhalten werden; durch Destillation mit Kali wird daraus das Monoäthylamin unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumoxalat regenerirt:

$$C_2O_2(NH\cdot C_2H_5)_2 + 2KOH = C_2O_2(OK)_2 + 2NH_2\cdot C_2H_5.$$

Aus dem öligen Antheil erhält man durch Rectificiren und Waschen mit Wasser reinen Diäthyloxaminsäureester, welcher durch Destillation mit Kali in oxalsaures Kalium, Alkohol und Diäthylamin zerfällt:

$$C_2O_2{<}^{N(C_2H_5)_2}_{O\cdot C_2H_5} + 2KOH = C_2O_2(OK)_2 + OH\cdot C_2H_5 + NH(C_2H_5)_2.$$

Eine andere, namentlich für die Reindarstellung secundärer Amine wichtige Trennungsmethode, bei welcher freilich die primären Amine verloren werden, beruht auf der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amine (Heintz[3]). Aus primären Aminen erzeugt salpetrige Säure unter Stickstoffentwickelung Alkohole, z. B.:

$$C_2H_5\cdot NH_2 + NO_2H = C_2H_5\cdot OH + N_2 + H_2O,$$

---

[1] Vgl. Malbot, Ann. ch. [6] **13**, 527.
[2] Ber. **3**, 109 u. 776. — Vgl. ferner Wallach, Ann. **184**, 64.
[3] Ann. **138**, 319; vgl. auch Geuther, Ann. **128**, 153.

aus secundären Aminen dagegen die Nitrosoamine (vgl. S. 238—239):

$$(CH_3)_2NH + NO_2H = (CH_3)_2N\cdot NO + H_2O;$$

tertiäre Amine bleiben der Hauptmenge nach unverändert, ein Theil derselben geht indess unter Abspaltung einer Alkylgruppe (in Form von Aldehyd) ebenfalls in das Nitrosoderivat des secundären Amins über[1]. Wenn man daher das Gemenge der Basen in salzsaurer Lösung mit einer concentrirten Lösung von Natriumnitrit behandelt, so wird das primäre Amin zerstört. Das secundäre Amin wird in Form seines Nitrosamins erhalten; letzteres — in den höheren Reihen ein in der salzsauren Flüssigkeit kaum lösliches Oel — wird durch Abheben (eventuell Ausäthern) oder in den niederen Reihen auch durch Destillation mit Wasserdampf isolirt; aus dem Nitrosamin kann nun durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure die secundäre Base in reinem Zustand wiedergewonnen werden:

$$(CH_3)_2N\cdot NO + 2HCl = (CH_3)_2NH.HCl + NOCl.$$

Das tertiäre Amin ist zum Theil in das secundäre übergeführt worden, zum grössten Theil aber in der salzsauren Lösung unverändert als Chlorhydrat vorhanden und kann daher aus letzterer, nachdem das Nitrosamin entfernt ist, durch Destillation mit Alkali rein erhalten werden.

In vielen Fällen kann die Trennung der primären, secundären und tertiären Basen mit Vortheil auf das verschiedenartige Verhalten zu Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid gegründet werden. Primäre und secundäre Basen gehen in ihre Acetylderivate über:

$$R\cdot NH_2 + Cl\cdot CO\cdot CH_3 = R\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 + HCl,$$
$$R_2{:}NH + Cl\cdot CO\cdot CH_3 = R_2{:}N\cdot CO\cdot CH_3 + HCl;$$

tertiäre Basen liefern keine Acetylderivate, sondern gehen einfach bei Anwendung von Acetylchlorid und darauffolgender Behandlung mit Wasser in ihre salzsauren, bei Anwendung von Essigsäureanhydrid in ihre essigsauren Salze über. Wenn nun, wie z. B. bei den aromatischen Aminen (vgl. Bd. II), jene Acetylverbindungen in kaltem Wasser kaum oder schwer löslich sind, so kann man die in Wasser löslichen Salze der tertiären Amine leicht davon trennen und erhält die letzteren nach dem Zersetzen mit Alkali sofort rein; aus den Acetylverbindungen gewinnt man durch Verseifung (Abspaltung der Acetylgruppe unter Ersatz derselben durch Wasserstoff) ein Gemisch der primären und secundären Amine zurück, aus welchem das secundäre Amin dann durch Vermittelung des Nitrosamins rein abgeschieden werden kann.

Endlich sei erwähnt, dass in manchen Fällen die tertiären Basen, da sie schwer lösliche saure Ferrocyanide bilden, durch Fällung mit Ferrocyankalium in saurer Lösung von den übrigen Basen getrennt werden können[2].

Für die Reindarstellung der tertiären Amine ist ihre Gewinnbarkeit aus den leicht in reinem Zustand erhältlichen quaternären Ammoniumverbindungen von Bedeutung. Wenn man die freien Ammoniumhydroxyde destillirt, so spalten sie ein tertiäres Amin ab, z. B.:

$$(CH_3)_4N\cdot OH = (CH_3)_3N + CH_3\cdot OH.$$

[1] Privatmittheilung von Dr. A. Bannow.

[2] E. Fischer, Ann. **190**, 185.

Dieses Verfahren kann auch zur Gewinnung gemischter Amine dienen[1]; so spaltet sich z. B. das Hydroxyd der aus Triäthylamin und Jodmethyl entstehenden Ammoniumverbindung im Sinne der Gleichung (vgl. S. 246):

$$(C_2H_5)_3(CH_3)N\cdot OH = (C_2H_5)_2(CH_3)N + C_2H_4 + H_2O.$$

2. Durch Einführung von Alkylresten in Ammoniakderivate. Einige wichtige Bildungsweisen primärer Amine gehen von stickstoffhaltigen Verbindungen aus, welche an ihrem Stickstoffatom ein durch Metallatome vertretbares Wasserstoffatom enthalten und beim Kochen mit Säuren oder Alkalien den Stickstoff leicht als Ammoniak abgeben; man lässt auf ihre Metallverbindungen ein Halogenalkyl wirken und ersetzt auf diese Weise das Wasserstoffatom (bezw. Metallatom) durch einen Alkylrest; führt man jetzt die Spaltung mit Säuren oder Alkalien aus, so erhält man statt des Ammoniaks ein einfach alkylirtes Ammoniak.

Die Isocyansäure z. B., $O = C = NH$, zerfällt leicht in wässriger Lösung in Kohlensäure und Ammoniak:

$$CO:NH + H_2O = CO_2 + H_2\cdot NH;$$

destillirt man ihr Kaliumsalz $CO:NK$ mit ätherschwefelsauren Salzen, oder setzt man ihr Silbersalz $CO\cdot NAg$ mit Alkyljodiden um, so erhält man die Isocyansäureester, wie z. B. $CO:N\cdot C_2H_5$, welche nun beim Kochen mit Kali primäre Amine liefern:

$$CO:N\cdot C_2H_5 + H_2O = CO_2 + H_2N\cdot C_2H_5.$$

Diese Entstehungsweise ist besonders von historischem Interesse; sie führte zur Entdeckung der Amine durch AD. WURTZ[2] (1848). — Bei glattem Verlauf sollten sich bei dieser Reaction nur primäre Basen bilden; es treten indess auch hier secundäre und tertiäre Basen als Nebenprodukte auf[3].

Bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Cyansilber CNAg entstehen die Isonitrile, z. B. $C\equiv N—C_3H_7$; diese spalten sich bei Berührung mit Säuren in Ameisensäure und primäre Amine[4]:

$$CN\cdot C_3H_7 + 2H_2O = H\cdot CO\cdot OH + H_2N\cdot C_3H_7.$$

Besonders geeignet zur Darstellung von primären Aminen hat sich das leicht zugängliche Phtalimid $NH:C_2O_2:C_6H_4$ erwiesen (GABRIEL[5]). Vermischt man dasselbe in absolut-alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali, so scheidet sich das Phtalimidkalium $NK:C_2O_2:C_6H_4$ ab, welches leicht mit Halogenalkylen doppelte Umsetzungen eingeht, z. B.:

$$C_6H_4:C_2O_2:NK + C_2H_5J = KJ + C_6H_4:C_2O_2:N\cdot C_2H_5.$$

[1] A. W. HOFMANN, Ann. **78**, 281. — V. MEYER und LECCO, Ann. **180**, 184. — LOSSEN, Ann. **181**, 378.
[2] Ann. **71**, 330; **76**, 317.
[3] SILVA, Bull. **8**, 363. — HEINTZ, Ann. **129**, 34. — A. W. HOFMANN, Ber. **15**, 762.
[4] GAUTIER, Ann. **146**, 122; **149**, 159. [5] Ber. **20**, 2224.

Die so erhaltenen Alkylphtalimide spalten sich, mit rauchender Salzsäure erhitzt, in Phtalsäure und primäre Amine:

$$C_6H_4 : C_2O_2 : N \cdot C_2H_5 + 2H_2O = C_6H_4(CO_2H)_2 + H_2N \cdot C_2H_5.$$

3. Durch Reduction von Nitroverbindungen (ZININ). Von den Halogenalkylen ausgehend, kann man auch durch Vermittelung der aus ihnen durch Einwirkung von Silbernitrit entstehenden Nitroverbindungen:

$$C_2H_5 \cdot J + Ag \cdot NO_2 = AgJ + C_2H_5 \cdot NO_2$$

zu den primären Aminen gelangen[1]; in diesen Nitroverbindungen haftet das Stickstoffatom direct am Alkylrest; bei der Reduction (mit Eisen und Essigsäure) entsteht daher das entsprechende primäre Amin (vgl. S. 254), z. B. Aethylamin aus Nitroäthan:

$$C_2H_5 \cdot NO_2 + 6H = C_2H_5 \cdot NH_2 + 2H_2O.$$

4. Aus Verbindungen mit mehrfach an ein Kohlenstoffatom gebundenem Stickstoff durch Wasserstoffzufuhr. Eine Gruppe weiterer Bildungsweisen beruht auf der Zuführung von Wasserstoffatomen zu solchen Stickstoffverbindungen, deren Stickstoffatom durch mehrere Valenzen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist. So werden z. B. aus den Säurenitrilen (Alkylcyanide, vgl. S. 292 ff.) $C_nH_{2n+1} \cdot C \equiv N$ durch Reduction mit Zink und Salzsäure (oder Schwefelsäure) die primären Amine von gleicher Kohlenstoffzahl erhalten, z. B.:

$$CH_3 \cdot C \equiv N + 4H = CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2.$$

Diese von MENDIUS[2] entdeckte Reaction ist freilich mehr von theoretischem als von praktischem Interesse, da einerseits die Nitrile der Fettreihe nicht ganz leicht zugänglich sind, und andererseits die Reduction mit Zink und Salzsäure nur mässige Ausbeuten liefert. — Bessere Resultate erhält man bei Ausführung der Reduction durch Natrium in alkoholischer Lösung[3]; bei Anwendung dieses Reductionsmittels bietet die MENDIUS'sche Reaction namentlich zur Gewinnung der Amine aus den höheren Reihen einen recht vortheilhaften Weg[4].

Praktisch von grösserer Wichtigkeit ist die Reduction der aus den Ketonen und Aldehyden durch Einwirkung von Hydroxylamin oder Phenylhydrazin ($C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$) äusserst leicht erhältlichen Oxime V. MEYER's oder der Hydrazone E. FISCHER's:

$$(CH_3)_2 : CO + H_2 \cdot NOH = H_2O + (CH_3)_2 : C : N \cdot OH;$$
$$CH_3 \cdot CHO + H_2N \cdot NH \cdot C_6H_5 = H_2O + CH_3 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5.$$

Diese Verbindungen liefern, wie TAFEL[5] zuerst bei den Hydrazonen, dann H. GOLDSCHMIDT[6] bei den Oximen fand, bei der Behandlung mit Natrium-

---

[1] V. MEYER, Ann. **71**, 25. [2] Ann. **121**, 129.
[3] LADENBURG, Ber. **18**, 2956; **19**, 782. [4] KRAFFT und MOYE, Ber. **22**, 811.
[5] Ber. **19**, 1924; **22**, 1854. [6] Ber. **19**, 3232; **20**, 728.

amalgam und Eisessig in alkoholischer Lösung primäre Amine (aus den Hydrazonen entsteht gleichzeitig Anilin):

$$(CH_3)_2C:N\cdot OH + 4H = (CH_3)_2CH(NH_2) + H_2O;$$
$$CH_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5 + 4H = CH_3\cdot CH_2(NH_2) + NH_2\cdot C_6H_5.$$

5. Durch Abbau der Amide der Carbonsäuren. Eine eigenthümliche, von A. W. Hofmann [1] entdeckte Reactionsfolge führt von den Carbonsäuren zu primären Aminen, welche an Stelle der in den Ausgangssubstanzen befindlichen Carboxylgruppe die Amidgruppe enthalten und daher um ein Kohlenstoffatom ärmer als die letzteren sind. Die Carbonsäuren werden zunächst in ihre Amide übergeführt (s. Kap. 10 Abschn. 5), z. B. Essigsäure $CH_3\cdot CO\cdot OH$ in Acetamid $CH_3\cdot CO\cdot NH_2$; die Säureamide werden in Brom gelöst, und diese Lösung wird mit Kalilauge bis zur Entfärbung vermischt, dann mit überschüssiger Kalilauge destillirt. Das nun übergehende primäre Amin wird in Salzsäure aufgefangen; es ist ganz frei von secundären und tertiären Basen, enthält aber Ammoniak beigemengt; von letzterem trennt man es, indem man das durch Eindampfen der salzsauren Lösung erhaltene Chlorhydratgemenge mit absolutem Alkohol auszieht, wobei der Salmiak ungelöst bleibt, das Chlorhydrat des Amins aber in Lösung geht.

Die Einwirkung der alkalischen Bromlösung auf das Säureamid erzeugt hierbei zunächst ein monobromirtes Amid (vgl. Kap. 10 Abschn. 5):

$$CH_3\cdot CO\cdot NH_2 + Br_2 + KHO = CH_3\cdot CO\cdot NHBr + KBr + H_2O.$$

Aus dem Bromamid entsteht dann durch Entziehung von Bromwasserstoff ein Isocyansäureester:

$$CH_3\cdot CO\cdot NHBr - HBr = CO:N\cdot CH_3,$$

welcher nun durch weitere Einwirkung des Aetzkali in schon früher (S. 233) besprochener Weise zerfällt:

$$CO:N\cdot CH_3 + H_2O = CO_2 + H_2N\cdot CH_3.$$

Diese Reaction liefert in den niederen Reihen vortreffliche Ausbeuten, weniger gute in den höheren, da hier neben den Aminen beträchtliche Mengen der entsprechenden Nitrile gebildet werden [2]; dieselben entstehen durch eine Einwirkung der alkalischen Bromlösung auf die Amine im Sinne der Gleichung (vgl. S. 295):

$$C_7H_{15}\cdot CH_2\cdot NH_2 + 4Br = 4HBr + C_7H_{15}\cdot C\,\vdots\,N.$$

Die Ausbeute an Amin in den höheren Reihen wird zuweilen besser, wenn man — anstatt das Amid zunächst in Brom zu lösen und dann mit Kali zu behandeln — das Amid in einer alkalischen Lösung von unterbromigsaurem Kali löst und darauf einen überhitzten Dampfstrom hindurchleitet [3].

---

[1] Ber. 15, 762. [2] Ber. 17, 1406 u. 1920.
[3] Hoogewerf und v. Dorp, Rec. trav. chim. 6, 376.

Unter der grossen Zahl von Methoden, welche sonach für die Gewinnung der aliphatischen Amine zur Verfügung stehen, ist indess keine derart expeditiv, dass sie die Gewinnung grösserer Mengen von reinen Basen im Laboratorium zu einer leichten Arbeit macht. Auch in den Katalogen der Präparatenfabriken sind die aliphatischen Amine mit sehr hohen Preisen ausgezeichnet. Im Gegensatz zu den aromatischen Basen gehören noch immer die Amine der aliphatischen Reihe zu den schwer beschaffbaren Materialien.

Allgemeine Charakteristik. Die kohlenstoffärmsten Amine sind bei gewöhnlicher Temperatur Gase, welche dem Ammoniak durch ihren Geruch und durch die Bildung weisser Nebel mit den Dämpfen flüchtiger Säuren, sowie auch sonst in jeder Hinsicht zum Verwechseln gleichen. Ebenso wie das Ammoniak, lösen sie sich leicht in Wasser zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit; vom Ammoniak unterscheiden sie sich durch ihre Brennbarkeit. Dieser Umstand hat zu ihrer Entdeckung geführt; als WURTZ die Zersetzung des Cyansäureäthylesters durch Kali untersuchte, glaubte er geraume Zeit, dass das sich in dieser Reaction entwickelnde Gas nichts anderes als Ammoniak sei, bis er durch einen Zufall die Brennbarkeit des vermeintlichen Ammoniaks beobachtete[1]. — Die kohlenstoffreicheren Glieder sind Flüssigkeiten, welche leichter als Wasser und darin löslich sind, die höchsten Glieder sind fest; mit zunehmender Kohlenstoffzahl nimmt die Löslichkeit in Wasser ab und der ammoniakähnliche Geruch tritt zurück; die höchsten Glieder sind geruchlos und in Wasser unlöslich. Die folgende Tabelle Nr. 10 (S. 237) enthält die physikalischen Constanten einiger Amine.

Eine Bestimmung der Basicität, gegründet auf die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, ist für die Alkylamine der ersten fünf Reihen ausgeführt worden; die Basicität wurde bedeutend grösser als diejenige des Ammoniaks gefunden[2]. Aus vielen Metallsalzlösungen fällen die Amine die Metalloxyde. Ihre Chlorhydrate sind meist in Wasser leicht löslich und lösen sich auch in Alkohol (Trennung von Salmiak, vgl. S. 235). Mit Platinchlorid und Goldchlorid bilden sie gut krystallisirbare Doppelsalze von der allgemeinen Zusammensetzung:

$$(AmHCl)_2PtCl_4 \quad \text{und} \quad AmHCl.AuCl_3 \ (Am = Amin),$$

welche sich zur Identificirung der Amine meist als sehr geeignet erweisen.

Das chemische Verhalten ist für die drei Klassen von Aminen in den meisten Reactionen ein verschiedenes. Die tertiären Amine erweisen sich gegenüber vielen Reagentien indifferent, durch welche die primären und secundären Amine, da sie noch an ihrem Stickstoffatom vertretbare Wasserstoffatome enthalten, leicht verändert werden. Während

[1] Vgl. A. W. HOFMANN, Nekrolog auf WURTZ, Ber. **20** c, 932.

[2] Vgl. OSTWALD, J. pr. [2] **33**, 352.

Tabelle Nr. 10.

Alkylrest.	Primäres Amin. (Methylamin etc.) Schm.-punkt.	Siede-punkt.	Specifisches Gewicht.	Secundäres Amin. (Dimethylamin etc.) Siede-punkt.	Specifisches Gewicht.	Tertiäres Amin. (Trimethylamin etc.) Siede-punkt.	Specifisches Gewicht.
Methyl-[1—3.6.11.12.30.37.55] . .	—	— 6°	0·699 (—11°)	+7°	0·686(—6°)	+3·5°	0·662(—5°)
Aethyl-[1—6.11.12.22.25.30.37.52.55]	—	+19°	0·708 (—2°)	56°	0·711(+15°)	90°	0·735(+15°)
Propyl-[2.6—14.25.36.53]	—	49°	0·728 (0°)	98°	0·756 (0°)	156°	0·771 (0°)
Isopropyl-[7.11.15.16.35.36.52] . .	—	32°	0·690 (18°)	84°	0·724 (15°)	—	—
Prim. norm.-butyl-[17—20] . .	—	76°	0·755 (0°)	160°	—	215°	0·791 (0°)
Isobutyl-[9.11.21—25.54]	—	66°	0·736 (15°)	136°	—	187°	0·785 (21°)
Sec.-butyl-[26.27]	—	63°	—	—	—	—	—
Tert.-butyl-[9.28.29]	—	46°	0·700 (15°)	—	—	—	—
Isoamyl-[6.11.25.30—34.37—40] . .	—	95°	0·750 (18°)	187°	0·782 (0°)	235°	—
Prim. norm.-hexyl-[11.41.42] . .	—	129°	—	—	—	260°	—
„ „ -heptyl-[11.16.43.52]	—	155°	—	—	—	—	—
„ „ -octyl-[11.22.43—45]	—	180°	—	297°	—	366°	—
— —	—	—	—				
Prim. norm.-duodecyl-[46.47] .	+27°	248°	—	Dimyricyl-amin(?)[51] $(C_{30}H_{61})_2NH$ schmilzt bei 78°		Tricetylamin[50] $(C_{16}H_{33})_3N$ schmilzt bei 39°	
„ „ -tridecyl-[46] . . .	27°	265°	—				
„ „ -tetradecyl-[47] . .	37°	162° (15 mm Druck)	—				
— —	—	—	—				
Prim. norm.-hexadecyl-[48] .	45°	187° (15 mm Druck)	—				
„ „ -heptadecyl-[11.49]	49°	335—340°	—				

Citate zu der Tabelle Nr. 10: [1] Vgl. die Citate auf S. 241—244. — [2] Vincent u. Chappuis, Compt. rend. **101**, 427; **103**, 379. — [3] A. W. Hofmann, Ber. **22**, 699. — [4] Oudemans, Rec. trav. chim. **1**, 56. — [5] Brühl, Ann. **200**, 185. — [6] Mendius, Ann. **121**, 129. — [7] Siersch, Ann. **144**, 137; **148**, 263. — [8] Silva, Ztschr. Chem. **1869**, 638. — [9] Linnemann, Ann. **161**, 44; **162**, 19. — [10] Wallach u. Schulze, Ber. **14**, 421. — [11] A. W. Hofmann, Ber. **15**, 762. — [12] Topsoe, Jb. **1883**, 618. — [13] Römer, Ber. **6**, 1101. — [14] Zander, Ann. **214**, 171. — [15] Gautier, Ann. **149**, 159. — [16] H. Goldschmidt, Ber. **20**, 728. — [17] Lieben u. Rossi, Ann. **158**, 172; **165**, 113. — [18] V. Meyer, Barbieri u. Forster, Ber. **10**, 130. — [19] Linnemann u. Zotta, Ann. **162**, 3. — [20] Zublin, Ber. **10**, 2083. — [21] Hughes u. Römer, Ber. **7**, 511. — [22] Merz u. Gasiorowski, Ber. **17**, 623. — [23] Ladenburg, Ber. **12**, 949. — [24] Reimer, Ber. **3**, 756. — [25] Malbot, Compt. rend. **104**, 63, 228, 366, 998; **105**, 574. Ann. ch. [6] **13**, 474. — [26] Reymann, Ber. **7**, 1289. — [27] A. W. Hofmann, Ber. **7**, 510. — [28] Brauner, Ann. **192**, 65. — [29] Rudneff, Ber. **11**, 988, 1938. — [30] Wurtz, Ann. **71**, 330; **76**, 317. — [31] Brazier u. Gossleth, Ann. **75**, 253. — [32] Anderson, Ann. **105**, 335. — [33] Schwanert, Ann. **102**, 225. — [34] Berthelot, Ann. **87**, 372. — [35] v. d. Zande, Rec. trav. chim. **8**, 202. — [36] Thomas, ebenda **9**, 69. — [37] Hesse, Müller, J. pr. **70**, 60, 66; **71**, 479. — [38] A. W. Hofmann, Ann. **79**, 20. — [39] Silva, Ztschr. Chem. **1867**, 457. — [40] Bell, Ber. **10**, 1867. — [41] Frentzel, Ber. **16**, 744. — [42] Petersen, Ann. **101**, 310; **102**, 312. — [43] Hoogewerf u. v. Dorp, Rec. trav. chim. **6**, 386. — [44] Renesse, Ann. **166**, 85. — [45] Eichler, Ber. **12**, 1885. — [46] Lutz, Jb. **1886**, 1402. — [47] Krafft, Ber. **23**, 2360. — [48] Krafft u. Moye, Ber. **22**, 811. — [49] Turpin, Ber. **21**, 2486. — [50] Fridau, Ann. **83**, 25. — [51] Pieverling, Ann. **183**, 351. — [52] Tafel, Ber. **19**, 1924. — [53] Vincent, Compt. rend. **103**, 694. — [54] Sachtleben, Ber. **11**, 733. — [55] Franchimont, Rec. trav. chim. **2**, 332, 338.

z. B. Essigsäureanhydrid $(CH_3 \cdot CO)_2O$ auf tertiäre Amine nicht einwirkt, tritt beim Vermischen desselben Reagens mit primären und secundären Aminen lebhafte Erwärmung ein, indem die Acetylgruppe $(CH_3 \cdot CO \cdot)$ an Stelle von Wasserstoffatomen eingeführt wird.

Schwefelkohlenstoff wirkt auf primäre und secundäre Amine im Sinne der Gleichungen:

$$CS_2 + 2NH_2 \cdot C_2H_5 = CS\begin{cases} NH \cdot C_2H_5 \\ SH.NH_2 \cdot C_2H_5 \end{cases},$$

$$CS_2 + 2NH(C_2H_5)_2 = CS\begin{cases} N(C_2H_5)_2 \\ SH.NH(C_2H_5)_2 \end{cases}$$

unter Bildung von Aminsalzen der Alkylsulfocarbaminsäuren. Von diesen zeigen die aus primären Aminen hervorgegangenen ein charakteristisches Verhalten bei der Einwirkung von entschwefelnden Agentien (Metallsalzen); sie liefern unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff ein Senföl $(C_nH_{2n+1} \cdot N : CS)$, z. B.:

$$CS\begin{cases} NH \cdot C_2H_5 \\ SH \cdot NH_2 \cdot C_2H_5 \end{cases} = CS : N \cdot C_2H_5 + SH_2 + NH_2 \cdot C_2H_5.$$

Diese Senföle sind durch einen charakteristischen, noch in äusserst geringen Mengen wahrnehmbaren Geruch ausgezeichnet. Man kann sich daher ihrer Bildung zur Prüfung auf die primäre Natur eines Amins bedienen. Als entschwefelndes Agens wendet man bei dieser „Senfölprobe“ A. W. Hofmann's [1] Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung oder Eisenchlorid [2] an.

Ebenfalls ausschliesslich den primären Aminen eigen ist die Isonitrilreaction A. W. Hofmann's [3]. Erwärmt man ein primäres Amin in alkoholischer Lösung mit Aetzkali und einigen Tropfen Chloroform, so bildet sich ein Isonitril (Carbylamin, vgl. S. 251):

$$C_2H_5 \cdot NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = C_2H_5 \cdot NC + 3KCl + 3H_2O;$$

auch von diesen Isonitrilen geben sich noch sehr geringe Mengen durch ihren furchtbar heftigen Geruch zu erkennen.

Für secundäre Amine ist charakteristisch das schon S. 231—232 erwähnte Verhalten gegen salpetrige Säure; während primäre Amine von salpetriger Säure in die Alkohole verwandelt, tertiäre Amine überhaupt nicht leicht von salpetriger Säure verändert werden, gehen die secundären Amine in die von Geuther [4] entdeckten Nitrosoamine, wie $(CH_3)_2N \cdot NO$, über; es sind dies gelbliche Flüssigkeiten, welche mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig sind und meist auch für sich ohne

[1] Ber. **8**, 107. [2] Weith, Ber. **8**, 461. [3] Ber. **3**, 767.
[4] Ann. **128**, 151.

Zersetzung destillirt werden können. Mit concentrirter Salzsäure regeneriren sie die secundären Amine, von Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung werden sie zu Hydrazinen reducirt[1], z. B.:

$$(C_2H_5)_2N \cdot NO + 2H_2 = (C_2H_5)_2N \cdot NH_2 + H_2O.$$

Es ist bisher nur in einem Falle constatirt worden, dass der Bildung des Nitrosamins die Bildung eines Nitrits vorausgeht. Das Diisopropylamin bildet ein wohlkrystallisirbares salpetrigsaures Salz $(C_3H_7)_2NH.HNO_2$, welches in kalter wässriger Lösung beständig ist und erst in kochender Lösung sich langsam in das Nitrosoamin umwandelt. Das normale Dipropylamin liefert dagegen mit salpetriger Säure schon in der Kälte das Nitrosamin[2].

Die Nitrosoamine bilden sich auch beim Erhitzen der Nitrate der secundären Amine[3] auf etwa 150°:

$$(CH_3)_2NH.HNO_3 = (CH_3)_2N \cdot NO + H_2O + O.$$

Auch Nitroderivate[4] der primären und secundären Amine, wie z. B. $CH_3 \cdot NH(NO_2)$, $(CH_3)_2N \cdot NO_2$, sind bekannt. Die Monoalkylnitroamine sind aus den Monoalkylurethanen, wie $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot OCH_3$, oder Dialkyloxamiden, wie $\begin{matrix} CO—NH \cdot CH_3 \\ CO—NH \cdot CH_3 \end{matrix}$, zu erhalten; diese Verbindungen liefern mit reinem Salpetersäurehydrat behandelt Nitroverbindungen, wie $CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot OCH_3$ oder $\begin{matrix} CO—N(NO_2)CH_3 \\ | \\ CO—N(NO_2)CH_3 \end{matrix}$, aus welchen nun durch Ammoniak das Nitroamin als Ammoniumsalz abgespalten wird; beim Kochen mit Alkohol giebt das Ammoniumsalz das Ammoniak ab und hinterlässt das freie Nitroamin. Die Monoalkylnitroamine besitzen saure Eigenschaften und gehen bei der Behandlung mit Jodalkylen und Kalilauge in Dialkylnitroamine (z. B. $(CH_3)_2N \cdot NO_2$) über. Letztere werden auch direct bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf verschiedene Säurederivate der secundären Amine erhalten, z. B. auf das aus Benzolsulfochlorid $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ und Dimethylamin entstehende Benzolsulfosäuredimethylamid $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$; sie werden von Zinkstaub und Essigsäure zu Hydrazinen (wie $(CH_3)_2N \cdot NH_2$) reducirt.

An dieser Stelle seien ferner einige Verbindungen von noch nicht aufgeklärter Structur erwähnt, welche den Nitroaminen isomer sind und jedenfalls auch Alkylreste direct an Stickstoff gebunden enthalten. Es sind dies die Dinitroalkylsäuren[5], welche durch Einwirkung von Stickoxyd auf Zinkalkyle erhalten sind. Aus Zinkäthyl und Stickoxyd z. B. bildet sich zunächst eine Verbindung von dinitroäthylsaurem Zink und Zinkäthyl $(C_2H_5N_2O_2)_2Zn + Zn(C_2H_5)_2$, aus welcher man bei der Zersetzung mit Wasser unter Aethan-Entwickelung das basische Zinksalz $C_2H_5N_2O_2 \cdot Zn(OH)$ erhält; letzteres liefert, in wässriger Lösung mit Kohlensäure zersetzt, das neutrale Zinksalz $(C_2H_5N_2O_2)_2Zn$. Aus dem Zinksalz sind nun andere Salze darstellbar. Die freie Säure ist sehr unbeständig; ihre verdünnte wässrige Lösung kann zwar im Vacuum destillirt werden, doch zersetzt sie sich allmählich schon in der Kälte, sie riecht stechend und röthet Lakmus. Dass in diesen Verbindungen der Alkylrest am Stickstoff haftet, ergiebt sich daraus, dass bei der Reduction mit nascirendem

[1] E. Fischer, Ann. **199**, 308.

[2] v. d. Zande, Rec. trav. chim. **8**, 207.

[3] P. v. Romburgh, ebenda **5**, 246.

[4] Franchimont, Rec. trav. chim. **2**, 121, 343; **3**, 427. — Franchimont u. Klobbie, ebenda **7**, 343; **8**, 295. — v. Romburgh, ebenda **3**, 9. — Thomas, ebenda **9**, 69.

[5] Frankland, Ann. **99**, 342. — Zuckschwerdt, Ann. **174**, 302. — Zorn, Ber. **15**, 1007. — Frankland u. Graham, Journ. Soc. **37**, 570.

Wasserstoff die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak, die andere Hälfte aber als primäres Alkylamin abgespalten wird; ebenso erzeugt die Einwirkung von alkoholischem Kali Alkylamin neben salpetersaurem Salz. Vielleicht ist die Constitution der Dinitroalkylsäuren durch Formeln wie $C_2H_5{-}N\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown OH\end{matrix}$ oder $C_2H_5{-}N{-}N{-}OH$ (N und N durch O verbunden) auszudrücken.

Die Nitrosoamine und Nitroamine sind Aminderivate der salpetrigen Säure bezw. Salpetersäure; von den Aminen leiten sie sich ab, indem ihre am Stickstoffatom noch disponiblen Wasserstoffatome durch die Radicale jener Säuren (NO—, bezw. NO_2—) ersetzt werden. Auch von der Schwefelsäure giebt es ähnlich constituirte Aminderivate[1], wie z. B.:

$$SO_2\begin{matrix}\diagup NH\cdot C_2H_5 \\ \diagdown OH\end{matrix}, \qquad SO_2\begin{matrix}\diagup N(CH_3)_2 \\ \diagdown Cl\end{matrix}, \qquad SO_2\begin{matrix}\diagup N(CH_3)_2 \\ \diagdown N(CH_3)_2\end{matrix};$$

Aethylsulfaminsäure — Dimethylamidosulfurylchlorid — Tetramethylsulfamid

sie werden durch Einwirkung von Sulfurylchlorid oder Schwefelsäureanhydrid auf primäre und secundäre Amine erhalten.

Der oben erwähnten Reactionen kann man sich bedienen, um durch qualitative Prüfungen festzustellen, ob ein Amin ein primäres, secundäres oder tertiäres sei. Dieselbe Frage kann nach A. W. Hofmann allgemein beantwortet werden, indem man die Anzahl der Methylgruppen bestimmt, welche dem fraglichen Amin noch zugeführt werden können. Man behandelt die Base mit Methyljodid so lange, bis man sie in ein quaternäres Ammoniumjodid — erkennbar an seiner Unzerlegbarkeit durch Kalilauge — übergeführt hat. Aus der quantitativen Analyse des letzteren ergiebt sich nun die Anzahl der eingeführten Methylgruppen; waren drei Methylgruppen zur Bildung des Ammoniumjodids nöthig, so lag eine primäre Base vor, bei zwei Methylgruppen eine secundäre; genügte eine Methylgruppe, so war das Amin ein tertiäres. Auf diese Weise ist z. B. zuerst nachgewiesen worden, dass die aus der Häringslake erhaltene Base C_3H_9N nicht, wie man ursprünglich glaubte, Propylamin $C_3H_7\cdot NH_2$, sondern vielmehr Trimethylamin $(CH_3)_3N$ ist[2].

Zu interessanten Verbindungen führt die Einwirkung der Halogene[3] (in alkalischer Lösung, z. B. in Form von Chlorkalk angewendet) auf die primären und secundären Amine; die am Stickstoff haftenden Wasserstoffatome werden durch Halogenatome substituirt; es entstehen demnach organische Abkömmlinge des Chlorstickstoffs (bezw. Brom- oder Jodstickstoffs), wie $CH_3\cdot NCl_2$, $(C_5H_{11})_2NCl$, $C_2H_5\cdot NBr_2$ etc. Dieselben besitzen nicht die heftig explosiven Eigenschaften dieser ihrer Stammkörper; von den Chlorderivaten können sogar einige ohne Zersetzung destillirt werden;

[1] R. Behrend, Ann. **222**, 116. — Beilstein u. Wiegand, Ber. **16**, 1264. — Franchimont, Rec. trav. chim. **3**, 417.

[2] Winkler, Ann. **93**, 326.

[3] Wurtz, Ann. **76**, 319, 327. — Tscherniak, Ber. **9**, 143. — Köhler, Ber. **12**, 770. — A. W. Hofmann, Ber. **15**, 767; **16**, 558. — Raschig, Ann. **230**, 222. — Pierson u. Heumann, Ber. **16**, 1047. — Berg, Compt. rend. **110**, 862. Bull. [3] **3**, 685.

sie stellen Oele von höchst stechendem Geruch dar. Dass in diesen Verbindungen die Halogenatome am Stickstoff haften, beweist die Umsetzung des Aethyldichloramins mit Zinkäthyl zu Triäthylamin:

$$C_2H_5\cdot NCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + N(C_2H_5)_3. \text{ —}$$

Die Chlorderivate entwickeln beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure Chlor unter Rückbildung des halogenfreien Amins:

$$C_5H_{11}\cdot NHCl + 2HCl = Cl_2 + C_5H_{11}\cdot NH_2.HCl.$$

Die Bromderivate der höheren primären Amine gehen bei Einwirkung von Natronlauge unter Bromwasserstoffverlust in Nitrile über:

$$C_7H_{15}\cdot CH_2\cdot NBr_2 - 2HBr = C_7H_{15}\cdot CN.$$

Die Oxydation der Amine[1] führt zur Abspaltung des Alkylrestes vom Stickstoffatom; der Alkylrest wird zu dem entsprechenden Aldehyd oder der Carbonsäure oxydirt; so entsteht z. B. Acetaldehyd aus Aethylamin, Ameisensäure aus Trimethylamin.

Eine Abtrennung des Kohlenwasserstoffrestes tritt auch bei der Einwirkung hoher Temperaturen auf die Haloïdsalze der Amine[2] ein; ein Alkylrest tritt mit dem Halogenatom als Halogenalkyl aus:

$$\begin{aligned} N(C_2H_5)_3.HCl &= NH(C_2H_5)_2 + C_2H_5Cl, \\ NH(C_2H_5)_2.HCl &= NH_2(C_2H_5) + C_2H_5Cl, \\ NH_2(C_2H_5).HCl &= NH_3 \quad + C_2H_5Cl. \end{aligned}$$

Auf diesem Verhalten beruht die technische Gewinnnng des Chlormethyls aus rohem Trimethylamin (s. S. 187).

Die einzelnen Glieder. Für die Darstellung der Methyl- und Aethylamine in grossem Massstab[3] benutzt man (in der Kahlbaum'schen Fabrik zu Berlin) ausschliesslich die Methode der Einwirkung von Ammoniak auf die entsprechenden Chloride und Bromide. Vom Ammoniak werden die Rohbasen getrennt, indem man ihre mit Hülfe von sehr wenig Wasser geschmolzenen Chlorhydrate vom Salmiak absaugt. Die Reingewinnung der primären Basen geschieht durch wiederholtes Umkrystallisiren der Chlorhydrate resp. Oxalate; dies Verfahren ist nur anwendbar, wenn man grosse Mengen zur Verfügung hat, giebt dann aber die besten Resultate. Aus den hierbei bleibenden Rückständen werden die secundären und tertiären Basen vermittelst des Trennungsverfahrens mit salpetriger Säure abgeschieden (vgl. S. 231—232).

Methylamin $CH_3\cdot NH_2$ ist nach fast allen S. 229—235 angeführten allgemeinen Bildungsweisen erhalten worden; zu seiner Darstellung im Laboratorium eignet sich besonders die Einwirkung von Brom auf Acetamid ($CH_3\cdot CO\cdot NH_2$) in alkalischer Lösung (S. 235). Er-

[1] Wallach u. Claisen, Ber. **8**, 1237.
[2] A. W. Hofmann, Jb. **1860**, 343.
[3] Privatmittheilung von Dr. A. Bannow.

wähnt sei ferner seine Bildung beim Ueberleiten eines Gemisches von Blausäuredampf und Wasserstoff über auf 110° erhitztes Platinschwarz[1]:

$$HCN + 4H = CH_3 \cdot NH_2$$

und durch Reduction des Chlorpikrins[2] ($CCl_3 \cdot NO_2$):

$$CCl_3 \cdot NO_2 + 12H = CH_3 \cdot NH_2 + 3HCl + 2H_2O.$$

Letztere Reaction eignet sich auch zur Gewinnung der Base im Grossen. Methylamin findet sich natürlich gebildet in Mercurialis annua und perennis vor[3] und entsteht sehr häufig bei Zersetzungsprocessen von natürlichen Stoffen, z. B. aus Morphin, Kreatin, Sarkosin etc.; es beruht dies darauf, dass in den Molecülen dieser Stoffe Methylgruppen an Stickstoff gebunden enthalten sind, welche nun bei der Zersetzung zugleich mit dem Stickstoffatom abgespalten werden. Auch unter den Destillationsprodukten des Holzes und der Knochen findet sich das Methylamin, ferner in der Häringslake[4]. — Das Methylamin ist ein farbloses Gas, das dem Ammoniak sehr ähnlich, zugleich aber etwas fischartig riecht; ein Volum Wasser löst bei 12·5° 1150 Vol., bei 25° 959 Vol. Methylamin. Von dem Ammoniak unterscheidet es sich wesentlich dadurch, dass es Aluminiumhydroxyd aufzulösen vermag, und durch seine Brennbarkeit; bei der Verbrennung einer wässrigen Methylaminlösung bildet sich Blausäure:

$$CH_3 \cdot NH_2 + O_2 = 2H_2O + HCN.$$

Methyldichloramin $CH_3 \cdot NCl_2$ siedet bei 59—60°; Methyldijodamin $CH_3 \cdot NJ_2$ ist ein granatrothes Pulver. — Methylnitramin[5] $CH_3 \cdot NH(NO_2)$ schmilzt bei 38° und liefert ein beim Erhitzen heftig explodirendes Kaliumsalz: $CH_3 \cdot NK \cdot NO_2$.

Dimethylamin $(CH_3)_2NH$ findet sich in der Häringslake und bildet sich bei der Fäulniss von Fischen[6]. Kleinere Mengen gewinnt man vortheilhaft aus dem durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilin leicht erhältlichen Nitrosodimethylanilin[7] $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO$, welches sich durch Kochen mit Alkalien in Dimethylamin und Nitrosophenol spaltet[8]:

$$NO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + H_2O = NO \cdot C_6H_4 \cdot OH + HN(CH_3)_2.$$

Das Nitrosophenol bleibt an Alkali gebunden zurück, während das Dimethylamin entweicht und in Salzsäure aufgefangen werden kann. —

[1] Debus, Ann. **128**, 200. [2] Geisse, Ann. **109**, 282.
[3] E. Schmidt, Ann. **193**, 73.
[4] Tollens, Ztschr. Chem. **1866**, 516.
[5] Franchimont u. Klobbie, Rec. trav. chim. **7**, 353; **8**, 295.
[6] Bocklisch, Ber. **18**, 87 u. 1924.
[7] Die hier der Uebersichtlichkeit wegen beibehaltene ältere Formulirung des Nitrosodimethylanilins und Nitrosophenols entspricht nicht mehr der heutigen Auffassung ihrer Constitution (vgl. Bd. II).
[8] Baeyer u. Caro, Ber. **7**, 964.

Auch das im Handel vorkommende sogenannte „Trimethylamin", welches grosse Mengen von Dimethylamin enthält (vgl. unten), kann zweckmässig zur Gewinnung des Dimethylamins dienen[1]. Bemerkenswerth ist die Löslichkeit des salzsauren Dimethylamins (und Diäthylamins) in Chloroform[2], durch welche es leicht von dem in Chloroform unlöslichen Salmiak getrennt werden kann.

Dimethyljodamin[3] $(CH_3)_2NJ$ entsteht bei der Einwirkung von Jod und Natronlauge auf salzsaures Dimethylamin als schwefelgelber, leicht zersetzlicher Niederschlag. — Dimethylnitrosamin[4] $(CH_3)_2N \cdot NO$ wird aus seiner wässrigen Lösung durch Kaliumcarbonat als gelbliches Oel abgeschieden, siedet bei 149° und besitzt schwach basische Eigenschaften; das Chlorhydrat $(CH_3)_2N \cdot NO.HCl$ scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung in weissen Krystallen ab und wird durch Wasser und Alkohol wieder zersetzt. — Dimethylnitramin[5] $(CH_3)_2N \cdot NO_2$ schmilzt bei 57°, siedet bei 187° und ist in Wasser und Aether leicht löslich.

Trimethylamin $(CH_3)_3N$ ist in der Natur ziemlich verbreitet; so hat man es z. B. in Chenopodium vulvaria[6], in Crataegus oxyacantha[7] und anderen Pflanzen aufgefunden. Wichtig ist sein reichliches Vorkommen in der Häringslake[8]. Auch aus Wein erhält man beim Destilliren mit Natronlauge Trimethylamin[9]. Seine Bildung (aus Betaïn) bei der trockenen Destillation der Rübenzucker-Melassenschlempe ist bereits früher erwähnt (S. 187). Das durch diesen Process gewonnene und in den Handel gebrachte „Trimethylamin" besteht indessen zum grössten Theil (etwa 50%) aus Dimethylamin, enthält ferner Mono-methyl-, -äthyl-, -propyl- und -butylamin und nur etwa 5% Trimethylamin[10]. Es ist daher keine geeignete Quelle zur Darstellung von reinem Trimethylamin. Letzteres gewinnt man im Laboratorium am besten durch Destillation von Tetramethylammoniumhydroxyd[10]:

$$(CH_3)_4N \cdot OH = CH_3(OH) + N(CH_3)_3,$$

dessen Jodid das leicht rein erhältliche, schwer lösliche Hauptprodukt der Einwirkung von Jodmethyl auf Ammoniak bildet. Das unreine technische Trimethylamin ist, wie schon erwähnt, werthvoll für die Gewinnung von Chlormethyl und Ammoniak (S. 187). Auch hat man vorgeschlagen, es für die Gewinnung von Kaliumcarbonat aus Chlorkalium nach einem dem Ammoniaksodaprocess analogen Verfahren zu benutzen; doch dürfte dieser Vorschlag bisher kaum ausgeführt sein. — In concentrirtem Zustand riecht das Trimethylamin dem Ammoniak äusserst ähnlich, in der

[1] Duvillier u. Buisine, Ann. ch. [5] **23**, 317.
[2] R. Behrend, Ann. **222**, 119. [3] Raschig, Ann. **230**, 223.
[4] Renouf, Ber. **18**, 2170.
[5] Franchimont, Rec. trav. chim. **2**, 121, 343; **3**, 427. — v. Romburgh, ebenda **3**, 9.
[6] Dessaignes, Ann. **81**, 106. [7] Wicke, Ann. **91**, 121.
[8] Wertheim, Jb. **1851**, 480. — Winkler, Ann. **93**, 321. — Bocklisch, Ber. **18**, 1922.
[9] Ludwig, J. pr. **103**, 46.
[10] Vgl. Duvillier u. Buisine, Ann. ch. [5] **23**, 298.

Verdünnung aber höchst widerwärtig; man empfindet daher, während man mit dieser Base arbeitet, den Geruch nicht gerade besonders unangenehm, wohl aber einige Zeit darauf, da der in der Verdünnung an faule Fische erinnernde Geruch den Fingern und Kleidern äusserst hartnäckig anhaftet.

Trimethylamin vereinigt sich mit Schwefelkohlenstoff unter Wärmeentwickelung zu einer bei 125° schmelzenden Verbindung $N(CH_3)_3.CS_2$, welche sich mit verdünnten Säuren zu Salzen vereinigt, von concentrirten Säuren und Alkalien aber in ihre Bestandtheile zerlegt wird[1].

Aethylamin $C_2H_5\cdot NH_2$ unterscheidet sich, wie das Methylamin. vom Ammoniak durch sein Lösungsvermögen für Aluminiumhydroxyd[2]. — Aethyldichloramin[3,4]: $C_2H_5\cdot NCl_2$ siedet bei 88—89° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·230. — Aethylnitramin[5] $C_2H_5\cdot NH(NO_2)$ schmilzt bei + 3°.

Diäthylamin: $(C_2H_5)_2NH$. Für seine Darstellung im Laboratorium geht man zweckmässig vom Diäthylanilin $C_6H_5\cdot N(C_2H_5)_2$ aus, indem man dasselbe entweder zu Nitrosodiäthylanilin $NO\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$ nitrosirt[6] oder zu Dinitrodiäthylanilin $(NO_2)_2C_6H_3\cdot N(C_2H_5)_2$ nitrirt[7]; beide Produkte spalten beim Kochen mit Alkalien Diäthylamin unter Bildung von Nitrosophenol $NO\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. Dinitrophenol $(NO_2)_2C_6H_3(OH)$ ab. — Von den Eigenschaften des Diäthylamins ist hervorzuheben, dass es unter allen Aminen der Methyl- und Aethylreihe das einzige ist, welches zur Erstarrung gebracht werden konnte[8]; es schmilzt zwischen —50° und —40°. — Diäthylnitrosamin (Nitrosodiäthylin)[9] $(C_2H_5)_2N\cdot NO$ ist in Wasser ziemlich löslich, siedet bei 177° und besitzt bei 17,5° das spec. Gew. 0·951.

Triäthylamin[10] $(C_2H_5)_3N$ ist im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Aminen in Wasser nur wenig löslich.

Ueber die physikalischen Eigenschaften dieser und der homologen Amine s. d. Tabelle Nr. 10 auf S. 237.

Das **Septadecylamin**[11] $C_{17}H_{35}\cdot NH_2$ ist unter den bisher dargestellten primären Aminen das kohlenstoffreichste. Es wurde aus dem Amid der Stearinsäure $C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot NH_2$ durch Einwirkung von alkalischer Bromlösung erhalten. Es ist geruchlos, in Wasser unlöslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Eine Abnahme der Basicität gegenüber den niederen Aminen tritt an demselben nicht hervor; das Septadecylamin reagirt in alkoholischer Lösung stark alkalisch und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an. Sein Chlorhydrat ist in Alkohol

[1] Bleunard, Bull. **33**, 13. [2] E. Meyer, J. pr. **67**, 147.
[3] Wurtz, Ann. **76**, 327. [4] Tscherniak, Ber. **9**, 146.
[5] Franchimont u. Klobbie, Rec. trav. chim. **7**, 356.
[6] A. Kopp, Ber. **8**, 621. [7] v. Romburgh, Ber. **16**, 1496.
[8] A. W. Hofmann, Ber. **22**, 705. [9] Geuther, Ann. **128**, 151.
[10] A. W. Hofmann, Ann. **73**, 91, — Lea, Jb. **1862**, 331.
[11] Turpin, Ber. **21**, 2486.

leicht löslich, aber in Wasser unlöslich, während die Chlorhydrate der niederen Amine meist zerfliesslich sind.

2. Quaternäre Ammoniumverbindungen.

Die Jodide der quaternären Ammoniumverbindungen (entdeckt von A. W. Hofmann[1]) entstehen durch Vereinigung von tertiären Aminen mit Alkyljodiden (oft schon bei gewöhnlicher Temperatur), z. B.:

$$(CH_3)_3N + CH_3J = (CH_3)_4NJ;$$

sie bilden sich daher häufig auch direct bei der Reaction zwischen Alkyljodiden und Ammoniak (s. S. 229—230).

Auch andere Salze können zuweilen direct aus den tertiären Aminen durch Addition[2] gewonnen werden, z. B. das Tetramethylammoniumnitrat aus Trimethylamin und Methylnitrat[3]:

$$(CH_3)_3N + CH_3{\cdot}O{\cdot}NO_2 = (CH_3)_4N{\cdot}O{\cdot}NO_2;$$

Trimethylamin und Chlormethyl bilden unter Wärmeentwickelung das Chlorid $(CH_3)_4NCl$, dagegen reagiren Trimethylamin und Chloräthyl bei gewöhnlicher Temperatur auch unter einem Druck von 50 Atmosphären nicht auf einander[4].

Meist geht man indessen von den Jodiden zur Gewinnung der übrigen Salze aus, indem man sie doppelten Umsetzungen mit Silbersalzen unterwirft; durch Digeriren ihrer Lösung mit Chlorsilber z. B. erhält man die Chloride:

$$(CH_3)_4NJ + AgCl = (CH_3)_4NCl + AgJ,$$

mit Silbercarbonat die Carbonate, mit Silbersulfat die schwefelsauren Salze u. s. w. — Alle diese Salze, welche meist gut krystallisirbar sind, zerfallen beim Erhitzen[5] unter Rückbildung der tertiären Amine, z. B.:

$$(CH_3)_4NJ = (CH_3)_3N + CH_3J;$$

bei den Haloïdsalzen gemischter Ammoniumverbindungen, welche Methylgruppen enthalten, verläuft diese Spaltung — wenigstens der Hauptmenge nach — stets derart, dass sich eine Methylgruppe vom Stickstoffatom abtrennt[6], z. B.:

$$(CH_3)(C_2H_5)_3NCl = (C_2H_5)_3N + CH_3Cl.$$

Die Jodide vereinigen sich mit Jod zu intensiv gefärbten Trijodiden, Pentajodiden, Hepta- und Enneajodiden[7], wie z. B. $(CH_3)_4NJ.J_2$, $(CH_3)_4NJ.2J_2$ etc.

---

[1] Ann. **78**, 257; **79**, 16.

[2] Ueber das Verhalten verschiedener tertiärer Amine gegen Halogenalkyle (namentlich Chloralkyle) vgl. Malbot, Ann. ch. [6] **13**, 544. — Ueber die Geschwindigkeit der Vereinigung von Triäthylamin mit verschiedenen Brom- und Jodalkylen vgl. Menschutkin, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 589; **6**, 41.

[3] Duvillier u. Buisine, Ann. ch. [5] **23**, 322, 331.

[4] Vincent u. Chappuis, Compt. rend. **102**, 436.

[5] Lawson u. Collie, Journ. Soc. **1888** I, 624.

[6] Lossen, Ann. **181**, 377.

[7] Vgl. Weltzien, Ann. **91**, 33; **99**, 1. — Müller, Ann. **108**, 1. — Dobbin u. Masson, Journ. Soc. **1886** I, 846. — Geuther, Ann. **240**, 66.

Da die Ammoniumhydroxyde an Stärke den Alkalien nahezu gleich kommen, so kann man sie aus den Salzen nicht durch Kali oder Natron in Freiheit setzen; diese Unzerlegbarkeit der Salze durch Alkalien wird zur Trennung der Ammoniumverbindungen von den Aminen benutzt (vgl. S. 230—231). Dagegen erhält man eine Lösung der Ammoniumhydroxyde, wenn man die Lösung der Jodide mit feuchtem Silberoxyd digerirt:

$$(CH_3)_4NJ + Ag\cdot OH = (CH_3)_4N\cdot OH + AgJ.$$

Diese Lösungen zeigen ganz das Verhalten der alkalischen Laugen; sie bläuen Lakmus, ziehen begierig Kohlensäure aus der Luft an, ätzen die Haut und vermögen die Fette zu verseifen. Durch Eindunsten im Vacuum erhält man daraus die Hydroxyde als weisse, krystallinische, zerfliessliche Massen. Es darf indess nicht unerwähnt bleiben, dass Analysen der freien Hydroxyde bislang nicht vorliegen, dass demnach die Annahme einer Hydroxylgruppe vorläufig noch eine durch das Verhalten der Basen freilich sehr wahrscheinlich gemachte Hypothese einschliesst.

Beim Erhitzen[1] zersetzen sich die Hydroxyde unter Bildung tertiärer Basen (vgl. S. 232—233); das Tetramethylammoniumhydroxyd liefert hierbei neben Trimethylamin Methylalkohol:

$$(CH_3)_4N\cdot OH = (CH_3)_3N + CH_3\cdot OH,$$

während die homologen Verbindungen ein Alkylen und Wasser abspalten:

$$(C_2H_5)_4N\cdot OH = (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + H_2O;$$

gemischte Ammoniumhydroxyde, welche Methylgruppen enthalten, zersetzen sich — im Gegensatz zu den Haloïdsalzen (s. S. 245) — stets so, dass die Methylgruppe am Stickstoff haften bleibt:

$$(CH_3)(C_2H_5)_2(C_5H_{11})N\cdot OH = (CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})N + C_2H_4 + H_2O.$$

Der im Vorstehenden durchgeführten Auffassung dieser Verbindungen als wahrer Ammoniumabkömmlinge, welche sich von fünfwerthigem Stickstoff ableiten, könnte die Ansicht gegenübergestellt werden, sie seien moleculare Verbindungen von tertiären Aminen mit Alkylhalogenen bezw. Alkylestern oder Alkoholen, z. B.:

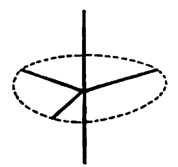
$$(CH_3)_3N,\ CH_3J;\quad (CH_3)_3N,\ CH_3\cdot ONO_2;\quad (CH_3)_3N,\ CH_3\cdot OH$$

(vgl. die Sulfinverbindungen S. 218—219). Diese Ansicht würde indess von dem chemischen Charakter der Verbindungen keine Rechenschaft geben; es ist nicht einzusehen, wie durch moleculare Anlagerung des indifferenten Jodmethyls an das stark basische Trimethylamin ein neutral reagirendes Salz entstehen soll. Zudem ist der Nachweis erbracht, dass aus Dimethyläthylamin $(CH_3)_2(C_2H_5)N$ und Jodäthyl einerseits und aus Diäthylmethylamin $(CH_3)(C_2H_5)_2N$ und Jodmethyl anderer-

[1] A. W. Hofmann, Ber. **14**, 494.

seits ein und dasselbe quaternäre Jodid entsteht, was nur mit der atomistischen Auffassung $(CH_3)_2(C_2H_5)_2\overset{V}{N}J$ in Einklang zu bringen ist[1].

Die eben erwähnte Identität der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Ammoniumjodide erscheint, wenn man in Speculationen über die räumliche Anordnung der Stickstoffvalenzen eintritt, zunächst auffällig. Für die fünf Stickstoffvalenzen ist eine vollkommen gleichartige Vertheilung im Raume, wie man sie bei den Kohlenstoffvalenzen annimmt, — derart, dass jede Valenzrichtung mit jeder anderen den gleichen Winkel bildet, — nicht denkbar. Die denkbar einfachste Vertheilung wird durch das folgende Schema:



wiedergegeben, wonach drei Valenzrichtungen in einer durch den Mittelpunkt des Stickstoffatoms gehenden Ebene gleichförmig vertheilt sich befinden, die beiden anderen senkrecht zu dieser Ebene angenommen werden. Man wird geneigt sein, die drei ersteren den bei Verbindungen vom Typus des Ammoniaks befriedigten Valenzen zuzuschreiben, die beiden letzten denjenigen Valenzen, welche erst beim Uebergang in Ammoniumverbindungen wirksam werden. Zur Erklärung der Identität jener beiden Reactionsprodukte ist dann offenbar die Annahme nöthig, dass die mit den einzelnen Valenzen verbundenen Radicale ihre Plätze vertauschen können. Versuche, ob sich die nach jener stereochemischen Anschauung möglich erscheinenden Isomerien — sei es auch nur auf mikroskopisch-krystallographischem Wege — nachweisen lassen, sind von Le Bel[2] angestellt, bisher aber mit unsicherem Erfolg.

3. Hydrazine und Tetrazone[3].

Die aliphatischen Abkömmlinge des Diamids $NH_2 \cdot NH_2$ sind schwieriger zugänglich und daher auch weniger untersucht als die im 2. Bande zu besprechenden äusserst wichtigen aromatischen Hydrazine. Sie sind von E. Fischer entdeckt, welcher sie aus den Nitrosoaminen durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure erhielt:

$$(CH_3)_2N \cdot NO + 2H_2 = (CH_3)_2N \cdot NH_2 + H_2O.$$

Aus dieser Bildungsweise ergiebt sich ihre Constitution; in den Nitrosoaminen muss man die Nitrosogruppe an Stickstoff gebunden annehmen, da sie durch Abspaltung derselben so äusserst leicht in die secundären Amine zurückgeführt werden können (s. S. 239) und demnach die Alkylreste gewiss noch unverändert enthalten; demnach werden auch in den

---

[1] V. Meyer u. Lecco, Ann. **180**, 173; vgl. auch Lossen, Ann. **181**, 364. — Ladenburg u. Struve, Ber. **10**, 43. — V. Meyer, Ber. **10**, 309, 964, 1292. — Ladenburg, Ber. **10**, 561, 1152, 1634.

[2] Compt. rend. **110**, 144.

[3] E. Fischer, Ann. **199**, 281; Ber. **17**, 2841. — Renouf, Ber. **13**, 2171. — v. Brüning, Ann. **253**, 5.

durch Reduction daraus entstehenden Hydrazinen die beiden Stickstoffatome an einander haften, und es bleibt nur die Wahl zwischen den Formeln:

$$(CH_3)_2\overset{III}{N}-\overset{III}{N}H_2 \quad \text{und} \quad (CH_3)_2\overset{V}{N}H{=}\overset{III}{N}H$$

(im letzteren Falle wäre die Constitution der Nitrosoamine durch die Formel $(CH_3)_2N{=}N$ mit O-Brücke (auszudrücken). Der zweiten Formel widerspricht das Verhalten der secundären Hydrazine gegen Halogenalkyle; aus Diäthylhydrazin und Jodäthyl z. B. entsteht durch Addition ein Salz, welches ganz den Charakter einer quaternären Ammoniumverbindung (Unzerlegbarkeit durch Kali, Bildung eines leicht löslichen alkaliähnlichen Hydroxyds mit Silberoxyd) besitzt. Es steht dies nur mit der ersten Formel in Einklang, welche neben einem primär gebundenen ein tertiär gebundenes Stickstoffatom aufweist und demnach die Bildung einer Ammoniumverbindung $(C_2H_5)_3{\equiv}N(J)-NH_2$ durch Fixirung eines Molecüls Halogenalkyl möglich erscheinen lässt.

Die secundären Hydrazine $(C_nH_{2n+1})_2N\cdot NH_2$ sind ammoniakalisch riechende, stark basische, in Wasser leicht lösliche und hygroskopische Flüssigkeiten. Mit salpetriger Säure liefern sie unter Entwickelung von Stickoxydul secundäre Amine:

$$(C_2H_5)_2N\cdot NH_2 + HNO_2 = N_2O + H_2O + (C_2H_5)_2NH.$$

Wie alle Hydrazine sind sie leicht oxydirbar und daher kräftige Reductionsmittel. FEHLING'sche Lösung wird indess erst in der Wärme reducirt.

Quecksilberoxyd oxydirt die secundären Hydrazine zu Tetrazonen:

$$2(CH_3)_2N\cdot NH_2 + 4HgO = 2Hg_2O + 2H_2O + (CH_3)_2N\cdot N{=}N\cdot N(CH_3)_2.$$

Diese merkwürdigen Verbindungen, deren Zusammensetzung allgemein durch die Formel R_4N_4 auszudrücken ist, sind ölige, stark basische Substanzen, welche mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind, bei höherem Erhitzen sich unter Verpuffen zersetzen und Silberlösung schon in der Kälte reduciren. Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich, aber sehr unbeständig; beim Kochen ihrer Lösung entweicht die Hälfte des Stickstoffgehalts als freier Stickstoff, während gleichzeitig Amine und Aldehyde sich bilden.

Nach der oben für secundäre Hydrazine angegebenen Darstellungsmethode lassen sich primäre Hydrazine nicht gewinnen, da Nitrosoderivate primärer Amine nicht existiren. Zu ihrer Darstellung geht man von einfach oder zweifach alkylirten Harnstoffen, z. B. $CO\langle^{NH\cdot CH_3}_{NH_2}$ oder $CO\langle^{NH\cdot C_2H_5}_{NH\cdot C_2H_5}$, aus; durch Einwirkung von salpetriger Säure liefern

diese Harnstoffe Nitrosoverbindungen, wie z. B. $CO\langle^{N(NO)\cdot C_2H_5}_{NH\cdot C_2H_5}$, welche bei der Reduction durch Zinkstaub und Essigsäure in Hydrazinharnstoffe $CO\langle^{N(NH_2)\cdot C_2H_5}_{NH\cdot C_2H_5}$ übergehen; aus letzteren erhält man durch Spaltung mit rauchender Salzsäure die primären Hydrazine:

$$CO\langle^{N(NH_2)\cdot C_2H_5}_{NH\cdot C_2H_5} + H_2O = CO_2 + (NH_2)\cdot NH\cdot C_2H_5 + NH_2\cdot C_2H_5.$$

Die primären Hydrazine sind ebenfalls ammoniakalisch riechende, in Wasser leicht lösliche und sehr hygroskopische Flüssigkeiten. An feuchter Luft bilden sie dicke Nebel; sie wirken stark ätzend und zerstören Kork und Kautschuk in kurzer Zeit. FEHLING'sche Lösung reduciren sie schon in der Kälte. Mit Säuren bilden sie zwei Reihen von Salzen, z. B. $C_2H_5\cdot NH\cdot NH_2.HCl$ und $C_2H_5\cdot NH\cdot NH_2.2HCl$.

Methylhydrazin $CH_3\cdot NH\cdot NH_2$ siedet bei 87°; Dimethylhydrazin $(CH_3)_2N\cdot NH_2$ siedet bei 63° und besitzt bei 11° das spec. Gew. 0·801. — Tetramethyltetrazon $(CH_3)_2N_4(CH_3)_2$ siedet bei 130°. —

Aethylhydrazin $C_2H_5\cdot NH\cdot NH_2$ siedet unter 709 mm Druck bei 99·5°, Diäthylhydrazin $(C_2H_5)_2N\cdot NH_2$ bei 96—99°, Tetraäthyltetrazon $(C_2H_5)_2N_4(C_2H_5)_2$ zersetzt sich bei 135 — 140°. Das Triäthylazoniumjodid $(C_2H_5)_3NJ\cdot NH_2$ liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure Triäthylamin neben Jodwasserstoffsäure und Ammoniak.

Durch Erwärmen der Hydrazine mit pyroschwefelsaurem Kalium erhält man die Kaliumsalze von Hydrazinsulfonsäuren, wie z. B. $(CH_3)_2N\cdot NH\cdot SO_3K$, welche beim Kochen mit Säuren wieder in die Hydrazine und Schwefelsäure gespalten werden. Aus dem äthylhydrazinsulfonsaurem Kalium $C_2H_5\cdot NH\cdot NH\cdot SO_3K$ ist durch Oxydation mit Quecksilberoxyd das Kaliumsalz der Diazoäthansulfosäure $C_2H_5\cdot N{=}N\cdot SO_3K$ — ein beim Erhitzen heftig verpuffendes farbloses Salz — erhalten worden. Es gehört in eine Verbindungsklasse, welche in der aromatischen Reihe ausserordentlich wichtig und gut gekannt ist, — zu den Diazoverbindungen, welche die Gruppe —N=N— einerseits an Kohlenstoff gebunden enthalten. In der Fettreihe ist dieses Salz bisher die einzige Verbindung von solcher Constitution (die Diazofettsäuren [s. dort] enthalten die Gruppe —N=N— beiderseits an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden).

4. Alkylderivate des Hydroxylamins[1].

Von dem Hydroxylamin $NH_2\cdot OH$ können sich Alkylderivate ableiten, indem entweder an Stickstoff haftende oder an Sauerstoff haftende Wasserstoffatome oder beide zugleich durch Alkylreste vertreten werden. Die Verbindungen, welche durch Eintritt von Alkylresten in die Hydroxylgruppe entstehen, gehören zwar eigentlich nicht in dieses Kapitel, da sie eben nicht ihr Alkyl direct an Stickstoff gebunden enthalten. Allein des Zusammenhangs wegen seien alle alkylirten Hydroxylamine an dieser Stelle besprochen.

[1] LOSSEN u. ZANNI, Ann. **182**, 223. — GÜRKE, Ann. **205**, 273. — PETRACZEK, Ber. **16**, 827. — BEWAD, Ber. **21** c, 479; **22** c, 250. — LOSSEN, Ann. **252**, 222 u. 229. — DITTRICH, Ber. **23**, 599. — BEHREND u. LEUCHS, Ann. **257**, 203, 239.

Die einfach alkylirten Hydroxylamine sind nicht durch directe Alkylirung des Hydroxylamins erhalten, sondern durch Alkylirung von Hydroxylaminderivaten und darauffolgende Spaltung. Man kann z. B. zu ihrer Gewinnung von dem aus Benzaldehyd und Hydroxylamin:

$$C_6H_5\cdot CHO + H_2N\cdot OH = C_6H_5\cdot CH{:}N\cdot OH + H_2O$$

leicht erhältlichen Benzaldoxim ausgehen; äthylirt man dasselbe und spaltet das Aethylderivat mit Salzsäure, so entsteht unter Rückbildung von Benzaldehyd ein Aethylhydroxylamin:

$$C_6H_5\cdot CH : N\cdot OC_2H_5 + H_2O = C_6H_5\cdot CHO + H_2N\cdot O\cdot C_2H_5.$$

Dass in letzterem die Aethylgruppe an Sauerstoff gebunden ist, geht mit grosser Wahrscheinlichkeit daraus hervor, dass beim Erhitzen der Verbindung mit Salzsäure die Aethylgruppe leicht (schon bei 150°) als Chloräthyl abgespalten wird:

$$H_2N\cdot O\cdot C_2H_5 + HCl = H_2N\cdot OH + C_2H_5Cl;$$

nach allen Erfahrungen werden an Stickstoff gebundene Alkylgruppen weit schwieriger losgerissen. Die derart constituirten Alkylhydroxylamine $NH_2\cdot OR$ (α-Monoalkylhydroxylamine) kann man auch als Alkoxylamine bezeichnen. Isomere Verbindungen (β-Monoalkylhydroxylamine), deren Alkylrest fester gebunden ist, entstehen, wenn man die aus Isobenzaldoxim und anderen Isooximen (vgl. Bd. II) erhältlichen Oximäther, welche den Alkylrest an Stickstoff gebunden enthalten, spaltet, z. B.:

$$C_6H_5\cdot CH\left\langle\begin{matrix} N\cdot CH_3 \\ | \\ O \end{matrix}\right. + H_2O = C_6H_5\cdot CHO + OH\cdot NH(CH_3).$$

Eingehender als die Alkylderivate sind die Benzylderivate des Hydroxylamins (s. Bd. II) untersucht.

Das Chlorhydrat des Methoxylamins $CH_3\cdot O\cdot NH_2.HCl$ schmilzt bei 148 bis 149°, dasjenige des isomeren β-Methylhydroxylamins $CH_3\cdot NH(OH).HCl$ bei 85 bis 90°. — Aethoxylamin $C_2H_5\cdot O\cdot NH_2$ ist eine wasserhelle, brennbare, in Wasser lösliche Flüssigkeit von starkem, aber nicht an Ammoniak erinnerndem Geruch und alkalischer Reaction; es siedet bei 68° und besitzt bei 75° das spec. Gew. 0·883; das Chlorhydrat schmilzt bei 128°. — Die Alkoxylamine reduciren zwar Silberlösung, aber im Gegensatz zum Hydroxylamin nicht alkalische Kupferlösung.

Aethoxyläthylamin (α-Diäthylhydroxylamin) $C_2H_5\cdot NH\cdot O\cdot C_2H_5$ ist durch Aethylirung des Aethoxylamins mittelst Bromäthyl erhalten worden. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche in Wasser löslich, aber nicht in jedem Verhältniss damit mischbar ist, besitzt einen an Häringslake erinnernden Geruch, siedet bei 83°, hat bei 0° das spec. Gew. 0·829 und reducirt Silberlösung. Von seinen Salzen ist das bei 112° schmelzende saure Oxalat $NH(C_2H_5)\cdot O\cdot C_2H_5.C_2H_2O_4$ am leichtesten krystallisirt zu erhalten. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure entsteht Chloräthyl und Aethylamin.

Trialkylderivate eines isomeren Hydroxylamins $H_3{\equiv}N{=}O$, wie z. B. $(C_2H_5)_3{\equiv}N{=}O$, entstehen nach Bewad durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Nitroparaffine und Zersetzung des Reactionsprodukts mit Wasser; die Reaction verläuft in den Phasen:

$$C_2H_5\cdot N\left\langle\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\right. + 2Zn(C_2H_5)_2 = C_2H_5\cdot N\left\langle\begin{matrix} O\cdot Zn\cdot C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ O\cdot Zn\cdot C_2H_5 \end{matrix}\right. ,$$

$$(C_2H_5)_3N(O\cdot Zn\cdot C_2H_5)_2 + 4H_2O = 2Zn(OH)_2 + 2C_2H_6 + (C_2H_5)_3N(OH)_2,$$
$$(C_2H_5)_3N(OH)_2 = H_2O + (C_2H_5)_3NO.$$

Dass die so entstehenden Verbindungen alle drei Alkylgruppen direct an Stickstoff gebunden enthalten, ergiebt sich daraus, dass sie durch nascirenden Wasserstoff zu tertiären Aminen reducirt werden. In ihrer Constitution entsprächen sie demnach den später zu beschreibenden Phosphinoxyden und Arsinoxyden (s. S. 265—266, 271). Sie sind ölige, farblose, in Wasser wenig lösliche Substanzen, welche unzersetzt sieden, mit Säuren sehr hygroskopische Salze liefern und Silber-, Quecksilber- und Kupfersalze reduciren. Triäthylhydroxylamin $(C_2H_5)_3NO$ (besser als Triäthylaminoxyd zu bezeichnen) siedet bei 154—157° und besitzt das spec. Gew. 0·893 bei 0°.

5. Carbylamine (Isonitrile, Isocyanide)[1].

Allgemeine Zusammensetzung: $C_nH_{2n+1}\cdot NC$.

Die Carbylamine wurden 1866 von GAUTIER entdeckt, welcher sie durch Einwirkung von Alkyljodüren auf Cyansilber erhielt. Lässt man 1 Molecül Jodalkyl auf 2 Molecüle Cyansilber wirken, so entsteht eine Doppelverbindung des Carbylamins mit Cyansilber[2]:

$$C_2H_5\cdot J + 2AgCN = AgJ + C_2H_5\cdot NC.AgCN,$$

welche bei der Destillation mit Cyankalium zersetzt wird, indem das Carbylamin überdestillirt. — Fast zu gleicher Zeit erhielt A. W. HOFMANN die Carbylamine durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Gemisch primärer Amine mit Chloroform $(CHCl_3)$ (vgl. S. 238):

$$C_2H_5\cdot NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = 3KCl + 3H_2O + C_2H_5\cdot NC.$$

Sie entstehen ferner meist als Nebenprodukte bei der Darstellung von Alkylcyaniden (Nitrilen) durch Destillation von ätherschwefelsauren Salzen mit Cyankalium oder durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Cyankalium (vgl. S. 293).

Die Carbylamine sind flüchtige Flüssigkeiten von fürchterlichem Geruch; sie sind leichter als Wasser und etwas darin löslich. Sie zeigen basische Natur; durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ihre ätherische Lösung erhält man Verbindungen, wie z. B. $2CH_3\cdot NC.3HCl$; diese Verbindungen sind indess nicht gegen Wasser beständig, da die Carbylamine von wässrigen Mineralsäuren äusserst rasch in Amine und Ameisensäure:

$$C_2H_5\cdot NC + 2H_2O = C_2H_5\cdot NH_2 + CH_2O_2$$

zerlegt werden. Unter gewissen Umständen erhält man als intermediäre Produkte dieser Zersetzung alkylirte Formamide (CHO·NHR), z. B.:

$$C_3H_7\cdot NC + H_2O = C_3H_7\cdot NH\cdot C\begin{cases}O\\H\end{cases}.$$

Letztere entstehen auch bei der Einwirkung von Essigsäure; das Carbyl-

[1] GAUTIER, Ann. **146**, 119, 124; **149**, 29, 155; **151**, 239; **152**, 222. — A. W. HOFMANN, Ann. **144**, 114; **146**, 107; Ber. **3**, 766. — LIUBAWIN, Ber. **18 c**, 407.

[2] E. MEYER, J. pr. **68**, 285.

amin wirkt in dieser Reaction gleichsam als wasserentziehendes Agens und führt die Säure in das Essigsäureanhydrid über, z. B.:

$$CH_3 \cdot NC + 2CH_3 \cdot CO \cdot OH = CH_3NH \cdot CHO + (CH_3 \cdot CO)_2O.$$

Gegen Alkalien sind die Carbylamine sehr beständig. Mit Quecksilberoxyd liefern sie unter anderen Oxydationsprodukten Isocyansäureester:

$$CH_3 \cdot NC + O = CH_3 \cdot N : CO.$$

Die Carbylamine sind isomer mit den später zu besprechenden Alkylcyaniden oder Nitrilen; sie führen daher auch die Bezeichnungen Isocyanide oder Isonitrile. Die Isomerie der beiden Körperklassen wird durch die Formeln:

$$\underset{\text{Isonitrile}}{C_nH_{2n+1} \cdot NC} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Nitrile}}{C_nH_{2n+1} \cdot C \; N}$$

ausgedrückt. In beiden Fällen besteht das Molecül aus einem Alkylrest und einer einwerthigen, aus einem Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom bestehenden Gruppe (Cyangruppe). Während aber in den Isonitrilen der Stickstoff dieser Gruppe an den Alkylrest gebunden ist, wird bei den Nitrilen der Alkylrest vom Kohlenstoffatom festgehalten. Diese Deutung des Constitutionsunterschiedes wird durch das Verhalten der Isomeren geboten. Es wird bei der Besprechung der Nitrile hervortreten, dass in ihren Zersetzungen der Alkylrest mit dem Kohlenstoff der Cyangruppe zusammen bleibt, während das Stickstoffatom — frei von Kohlenstoffatomen — als Ammoniak austritt. Umgekehrt wird bei den Isonitrilen der Stickstoff in Verbindung mit dem Alkylrest als primäres Amin abgespalten, während sich andererseits eine nur ein Kohlenstoffatom enthaltende Verbindung — die Ameisensäure — bildet (s. S. 251). Auch die Bildung der Isonitrile nach der Hofmann'schen Reaction aus den primären Aminen, welche schon die Combination des Alkylrestes mit dem Stickstoff enthalten, einerseits und einer Monocarbonverbindung — dem Chloroform — andererseits stützt diese Auffassung. Ueber die Art der Bindung des isolirt stehenden Kohlenstoffatoms in den Isonitrilen bestehen verschiedene Auffassungen; einige nehmen an, das Kohlenstoffatom fungire darin zweiwerthig:

$$C_nH_{2n+1} - \overset{\text{III}}{N} = \overset{\text{II}}{C},$$

andere sehen in den Isonitrilen Verbindungen mit zwei ungesättigten Kohlenstoffvalenzen:

$$C_nH_{2n+1} - \overset{\text{III}}{N} = \overset{\text{IV}}{C} <;$$

am gebräuchlichsten ist die Ableitung von fünfwerthigem Stickstoff im Sinne der Formel:

$$C_nH_{2n+1} - \overset{\text{V}}{N} \equiv C.$$

Methylcarbylamin $CH_3 \cdot NC$ siedet bei 60° und löst sich bei 15° in etwa 10 Theilen Wasser. Aethylcarbylamin $C_2H_5 \cdot NC$ siedet bei 78°, Isopropylcarbylamin $(CH_3)_2CH \cdot NC$ bei 87°, Isobutylcarbylamin $C_4H_9 \cdot NC$ bei 114 bis 117° (spec. Gew. bei 4° 0·787), Isoamylcarbylamin $C_5H_{11} \cdot NC$ bei 137°.

6. Alkylnitroverbindungen (Nitroparaffine)[1].

Allgemeine Zusammensetzung: $C_nH_{2n+1} \cdot NC$.

Entstehung und Constitution. Als Nitrokörper bezeichnet man Verbindungen, welche das einwerthige Radical der Salpetersäure NO_2:

$$-\overset{III}{N}\langle\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix} \quad \text{oder} \quad -\overset{V}{N}\langle\begin{smallmatrix}O\\ \\O\end{smallmatrix}$$

enthalten. In der aromatischen Reihe bilden sich Verbindungen, in deren Molecülen dieses Radical an Kohlenstoffatome gebunden ist, sehr leicht direct durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Kohlenwasserstoffe (oder ihre Abkömmlinge) unter Wasseraustritt, z. B.:

$$C_6H_6 + OH \cdot NO_2 = C_6H_5 \cdot NO_2 + H_2O.$$

In der Fettreihe indess kannte man lange Zeit hindurch kaum analoge Nitroverbindungen. Erst 1872 wurden Nitroderivate der fetten Kohlenwasserstoffe von V. Meyer[1] erhalten, gleich darauf auf anderem Wege von H. Kolbe[2].

Die Salpetersäure übt eine „nitrirende" Wirkung auf aliphatische Verbindungen nur in seltenen Fällen — vorzugsweise bei solchen Verbindungen, die tertiäre Wasserstoffatome enthalten (z. B. $CHCl_3$, Chloroform) und darin dem Benzol ähnlich sind, — aus. Zur Gewinnung der Nitroderivate muss man daher meist einen anderen Weg einschlagen. Es sind wiederum die Jodsubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe, durch deren Vermittelung die Darstellung der Nitrokörper ermöglicht wird. Behandelt man sie mit Silbernitrit, so wird das Jodatom gegen die Gruppe NO_2 ausgetauscht, z. B.:

$$C_2H_5J + AgNO_2 = AgJ + C_2H_5 \cdot NO_2.$$

Man lässt das Jodalkyl allmählich zu etwas mehr als der äquivalenten Menge trockenen und fein gepulverten Silbernitrits, das zweckmässig mit etwa dem gleichen Volum Sand gemengt wird, zufliessen; die Reaction verläuft meist ohne äussere Wärmezufuhr sehr lebhaft und wird schliesslich durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. In der Methanreihe bildet sich fast ausschliesslich Nitromethan, in den höheren Reihen aber entstehen stets gleichzeitig die den Nitrokörpern isomeren Salpetrigsäureester, z. B. aus Jodäthyl Nitroäthan $C_2H_5 \cdot NO_2$ und Aethylnitrit $C_2H_5 \cdot O \cdot NO$. Da die Nitrokörper viel höher sieden als die isomeren Alkylnitrite, so sind sie leicht von denselben zu trennen. — Die Reaction verläuft sehr glatt bei Anwendung der primären Halogenalkyle aus den drei ersten Reihen; weniger gute Ausbeuten werden bei der Darstellung der secundären Verbindungen erzielt; bei der Einwirkung von

---

[1] Siehe besonders V. Meyer (mit Stüber, Tscherniak, Demole, Locher u. A.), Ann. **171**, 1; **175**, 88; **180**, 111.

[2] Kolbe, J. pr. [2] **5**, 427.

Silbernitrit auf tertiäre Halogenalkyle werden nur geringe Mengen der Nitroverbindungen erhalten, die Bildung der Nitrite überwiegt hier bedeutend.

Der Constitutionsunterschied zwischen Nitrokörpern und Salpetrigsäureestern wird durch die Formeln:

$$CH_3-NO_2 \quad \text{und} \quad CH_3-O-NO$$

ausgedrückt. In den Nitroverbindungen haftet das Stickstoffatom der NO_2-Gruppe unmittelbar an einem Kohlenstoffatom, in den Salpetrigsäureestern ist die NO-Gruppe durch Vermittelung eines Sauerstoffatoms an den Kohlenwasserstoffrest gebunden. Die Berechtigung dieser Auffassung ergiebt sich aus dem Verhalten der beiden Verbindungsklassen; die Alkylnitrite (s. S. 206) sind wahre Ester, welche durch Alkalien oder Säuren in Alkohole und salpetrige Säure gespalten, „verseift" werden können. Diese „Verseifbarkeit" kommt den Nitroverbindungen nicht zu, da sie eben nicht esterartige Verbindungen sind. — Aus den Alkylnitriten wird bei der Reduction leicht unter Rückbildung von Alkohol das Stickstoffatom von dem Kohlenwasserstoffrest losgelöst. Bei der Reduction der Nitroverbindungen dagegen bleiben der Kohlenwasserstoffrest und das Stickstoffatom zusammen; es entstehen glatt — z. B. bei der Einwirkung von Eisen und Essigsäure unter lebhafter Reaction — die primären Amine:

$$C_2H_5 \cdot NO_2 + 6H = C_2H_5 \cdot NH_2 + 2H_2O.$$

Dieses Verhalten ist vollkommen analog demjenigen der aromatischen Nitroverbindungen, welche zweifellos die Nitrogruppe $-NO_2$ an Kohlenstoffatome gebunden enthalten. Die Auffassung dieser aliphatischen Verbindungen als wahrer Nitroverbindungen

$$C_2H_5-N\begin{matrix}\diagup O \\ | \\ \diagdown O\end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_2H_5-N\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown O\end{matrix}$$

erscheint demnach genügend gestützt, zumal sie auch den Bildungweisen und dem sonstigen Verhalten derselben durchaus gerecht wird. Von einigen Chemikern sind andere Auffassungsweisen vorgebracht worden; bezüglich derselben und ihrer Widerlegung muss auf die Originalliteratur[1] verwiesen werden.

Allgemeine Charakteristik. Das Nitromethan und seine Homologen (Nitroparaffine) sind farblose, in Wasser fast unlösliche, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten von eigenthümlich angenehmem Geruch. Die niederen Glieder sind schwerer als Wasser; mit steigendem Moleculargewicht nimmt das specifische Gewicht ab; Nitrobutan ist bereits leichter als Wasser.

---

[1] Geuther, Ber. **7**, 1620. — Götting, Ann. **243**, 104. — V. Meyer, Ber. **8**, 30; Ber. **20**, 531 (Anm.). Ann. **244**, 222. — Sokolow, Ber. **21 c**, 710. — Kissel, Ber. **15**, 727, 1575; **17 c**, 166.

Das chemische Verhalten dieser Nitrokohlenwasserstoffe ist sehr eigenartig. Von besonderem Interesse ist zunächst die Fähigkeit der Salzbildung, welche den primären und secundären Verbindungen zukommt, während sie den tertiären abgeht. Die primären und secundären Nitroparaffine besitzen den Charakter von Säuren, sie lösen sich in wässrigen Alkalien und werden von Säuren aus diesen Lösungen wieder ausgefällt. Man erhält die Natriumsalze (wie z. B. $C_2H_4Na \cdot NO_2$), wenn man die alkoholische Lösung des Nitrokörpers mit alkoholischer Natronlauge versetzt, als weisse Niederschläge; bei starkem Erhitzen zersetzen sich dieselben unter Verpuffung; ihre wässrige Lösung giebt mit vielen Metallsalzen Niederschläge oder charakteristische Färbungen. Die Kaliumsalze lassen sich nicht in analoger Weise gewinnen; alkoholisches Kali erzeugt in den Lösungen der Nitrokörper nicht eine Fällung des Kaliumsalzes, sondern bewirkt eine weitergehende Zersetzung (s. S. 257, Nitrolsäuren). — Bemerkenswerth ist der auffallende Unterschied, welcher zwischen der aus Natriumnitromethan und Quecksilberchlorid entstehenden Quecksilberverbindung und der analog dargestellten Quecksilberverbindung des Nitroäthans besteht; die Methanverbindung ist gelb und durch ungeheuer explosive Eigenschaften ausgezeichnet, während die Aethanverbindung weiss und durchaus nicht explosiv ist. Die Aethanverbindung konnte daher analysirt werden; sie besitzt die Zusammensetzung $HgCl(C_2H_4 \cdot NO_2)$, während die Methanverbindung vermuthlich chlorfrei und nach der Formel $Hg(CH_2 \cdot NO_2)_2$ zusammengesetzt ist. — Hervorzuheben ist ferner die Abnahme der sauren Eigenschaften bei den Nitroparaffinen mit steigendem Moleculargewicht; die kohlenstoffreicheren Nitroverbindungen — wie Nitrobutan, Nitropentan — lösen sich erst bei andauerndem Schütteln in Alkalien auf.

Die Säurenatur der Nitroparaffine beruht auf der Vertretbarkeit derjenigen Wasserstoffatome, welche an dem gleichen Kohlenstoffatom wie die Nitrogruppe haften. Die stark elektronegative Natur der Nitrogruppe beeinflusst diese in ihrer Nähe befindlichen Wasserstoffatome derart, das letztere — obwohl an Kohlenstoff gebunden — die Eigenschaft der Vertretbarkeit durch Metallatome in ähnlichem Grade erlangen, wie sie dem Hydroxyl-Wasserstoffatom der Sauerstoffsäuren zukommt. Ein solcher „acidificirender" Einfluss wird, wie später bei der Beschreibung anderer Verbindungsgruppen hervortreten wird, häufig auf an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome durch benachbarte negative Gruppen ausgeübt. Die Richtigkeit dieser Erklärung, nach welcher beispielsweise dem Natriumnitroäthan die Formel:

$$CH_3 \cdot CHNa \cdot NO_2$$

zukommt, erhellt daraus, dass ein Nitrokörper eben am gleichen Kohlenstoffatom neben der Nitrogruppe noch Wasserstoffatome enthalten muss, um saure Eigenschaften zu besitzen. Im Gegensatz zu den primären und secundären, durch die Gruppen:

$$C{-}CH_2 \cdot NO_2 \quad \text{und} \quad C{-}CH(NO_2){-}C$$

charakterisirten Verbindungen, geht den tertiären Nitroverbindungen:

$$\begin{matrix} C \\ C \\ C \end{matrix} \rangle C-NO_2,$$

welchen solche Wasserstoffatome fehlen, auch der Säurecharakter ab.

Auch in anderen Reactionen erweisen sich die in der unmittelbaren Nähe der Nitrogruppe befindlichen Wasserstoffatome als besonders leicht vertretbar. Fügt man zu der alkalischen Lösung der Nitrokörper Brom, so erhält man bereits in der Kälte Bromsubstitutionsprodukte. Dass die Bromatome an das die Nitrogruppe tragende Kohlenstoffatom treten, geht einerseits aus der Umsetzung des Monobromnitroäthans mit Zinkäthyl[1] in secundäres Nitrobutan:

$$2CH_3\cdot CHBr\cdot NO_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnBr_2 + 2CH_3\cdot CH(NO_2)\cdot C_2H_5,$$

andererseits aus dem Umstand hervor, dass stets ebensoviele Bromatome aufgenommen werden können, als Wasserstoffatome in der Wirkungssphäre der Nitrogruppe befindlich sind. In das Nitromethan $CH_3\cdot NO_2$ treten ein, zwei oder drei Bromatome:

$$CH_2Br\cdot NO_2 \qquad CHBr_2\cdot NO_2 \qquad CBr_3\cdot NO_2,$$

in alle übrigen primären Nitroparaffine ein oder zwei Bromatome:

$$CH_3\cdot CHBr\cdot NO_2 \qquad CH_3\cdot CBr_2\cdot NO_2,$$

in die secundären Verbindungen endlich tritt nur ein einziges Bromatom ein:

$$CH_3\cdot CBr(NO_2)\cdot CH_3.$$

Das Verhalten dieser Bromnitroverbindungen gegen Alkalien bietet eine schlagende Bekräftigung der oben entwickelten Erklärung für den Säurecharakter der Nitroverbindungen. Nur diejenigen unter ihnen, welche noch nicht allen mit der Nitrogruppe am gleichen Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoff durch Brom vertreten enthalten, besitzen saure Eigenschaften. Das Dibromnitromethan $CHBr_2\cdot NO_2$ ist daher das einzige Dibromnitroderivat, das in Alkalien löslich ist. Die Monobromderivate der primären Nitroverbindungen:

$$\rangle C-CHBr\cdot NO_2$$

sind noch in Alkalien löslich, aber bei den secundären Verbindungen ist schon nach Aufnahme eines Bromatoms

$$\rangle C-CBr(NO_2)-C\langle$$

die Säurenatur aufgehoben.

Sehr merkwürdig ist die Zersetzung, welche die primären Verbindungen beim Erhitzen mit Säuren[2] erleiden; der Stickstoff wird als

---

[1] Bewad, Ber. **21** c, 481; **22** c, 251.

[2] Preibisch, J. pr. [2] **7**, 480; [2] **8**, 316. — V. Meyer u. Locher, Ann. **180**. 163.

Hydroxylamin abgespalten, während andererseits die Fettsäure von gleichem Kohlenstoffgehalt entsteht:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot NO_2 + H_2O = H_2N \cdot OH + CH_3 \cdot CO \cdot OH;$$

beim Nitromethan wird die zuerst gebildete Ameisensäure H·CO·OH gleich weiter in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt. — Secundäre Nitroverbindungen werden beim Erhitzen mit Säuren völlig verharzt.

Die Verschiedenartigkeit in dem Verhalten der primären, secundären und tertiären Nitroverbindungen, welche schon bei den bisher besprochenen Reactionen hervorzuheben war, tritt besonders bei der Einwirkung der salpetrigen Säure zu Tage. Dieselbe führt bei den primären und secundären Verbindungen zu ganz eigenartigen und fundamental von einander verschiedenenen Körperklassen, während unter gleichen Bedingungen die tertiären Nitroverbindungen eine Reaction mit der salpetrigen Säure überhaupt nicht eingehen.

Vermischt man die Lösung einer primären Nitroverbindung in Kalilauge mit einer Nitritlösung und fügt nun Schwefelsäure zu, so tritt eine blutrothe Färbung ein, welche aber verschwindet, sobald die Flüssigkeit sauer wird. Es ist eine wasserlösliche Säure entstanden, welche sich aus der Lösung mit Aether ausschütteln lässt. Man nennt die so entstehenden Säuren „Nitrolsäuren“ und schreibt ihnen die Constitution:

$$C_nH_{2n+1} \cdot C\Big\langle{}^{N \cdot OH}_{NO_2}$$

zu; diese Formel wird durch alle weiter unten folgenden Umsetzungen gestützt, besonders aber durch eine andere Bildungsweise der Aethylnitrolsäure, welche in der Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibromnitroäthan:

$$CH_3 \cdot C\Big\langle{}^{Br_2}_{NO_2} + H_2N \cdot OH = 2HBr + CH_3 \cdot C\Big\langle{}^{N \cdot OH}_{NO_2}$$

besteht. Ihr Bildungsprocess aus salpetriger Säure ist demnach durch die Gleichung:

$$CH_3 \cdot C\Big\langle{}^{H_2}_{NO_2} + ON \cdot OH = H_2O + CH_3 \cdot C\Big\langle{}^{N \cdot OH}_{NO_2}$$

wiederzugeben. Die Nitrolsäuren entstehen ferner aus den Nitroäthanen durch Einwirkung von alkoholischem Kali und in geringen Mengen überhaupt stets bei der Einwirkung alkalischer Lösungen, — offenbar indem ein Theil der Nitroverbindungen unter Bildung von Alkalinitrit zersetzt wird, welch letzteres nun auf den unzersetzten Theil reagirt. — Die Nitrolsäuren sind farblose, in Wasser leicht lösliche, stark sauer reagirende und süss schmeckende Verbindungen, welche oft prächtig krystallisiren. Sie sind besonders charakterisirt durch die intensiv blutrothe Färbung der Lösung ihrer Alkalisalze, welche indess in reiner Form bisher ebensowenig wie die Schwermetallsalze (intensiv gefärbte, sehr zersetzliche Niederschläge) erhalten werden konnten. — Beim Erhitzen zerfallen die Nitrol-

säuren unter stürmischer Entwickelung von Gasen — Stickstoff und Stickstoffdioxyd — und Zurücklassung von Fettsäuren:

$$2CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup N \cdot OH \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} = 2\,CH_3 \cdot CO \cdot OH + NO_2 + 3N;$$

dieselbe Zersetzung erleiden sie bei längerem Aufbewahren schon in der Kälte. Beim Erhitzen mit Wasser oder Säuren liefern sie gleichfalls Fettsäuren unter gleichzeitiger Entwickelung von Stickoxydul, welches wahrscheinlich aus den primär gebildeten Spaltungsprodukten, salpetriger Säure und Hydroxylamin, entsteht:

$$CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup N \cdot OH \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} + 2H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot OH + H_2N \cdot OH + HNO_2,$$

$$H_2N \cdot OH + HNO_2 = N_2O + 2H_2O.$$

Auch bei der Reduction der Nitrolsäuren werden die entsprechenden Fettsäuren gebildet, indem der Stickstoff — je nach den Bedingungen — als Ammoniak, Hydroxylamin oder salpetrige Säure abgespalten wird.

Bei der Reduction der Nitrolsäuren mit Natriumamalgam entstehen in geringer Menge die um zwei Sauerstoffatome ärmeren Azaurolsäuren[1]: intensiv gefärbte, in Wasser kaum lösliche Verbindungen. Ihre Umsetzungen sind genauer an der Aethylazaurolsäure $C_2H_4N_2O$ (oder wahrscheinlicher $C_4H_8H_4O_2$) untersucht; es wird bei denselben ein Viertel des Stickstoffs in irgendwelcher Form abgespalten und eine farblose Verbindung, das Leukazon $C_4H_7N_3O$, gebildet; letzteres besitzt sowohl basischen wie sauren Charakter und schliesst sich hierin, wie auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen, den Amidosäuren an, indem es in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich ist. Die Constitution dieser Verbindungen ist noch nicht aufgeklärt.

Wenn man eine secundäre Nitroverbindung in gleicher Weise, wie dies oben für die primären Verbindungen angegeben ist, mit nascirender salpetriger Säure behandelt, so ist der Reactionsverlauf ein ganz anderer. Beim Ansäuern scheiden sich nach vorübergehender intensiver Blaufärbung farblose, in Wasser nicht lösliche Verbindungen ab, welche keinen Säurecharakter besitzen. Diese „Pseudonitrole" genannten Verbindungen sind isomer mit den Nitrolsäuren; man fasst sie gewöhnlich als Nitrosonitroverbindungen auf, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} C \begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown NO_2 \end{matrix},$$

und interpretirt demnach ihre Bildung durch folgende Gleichung:

$$(CH_3)_2C\,H\,(NO_2) + OH \cdot NO = H_2O + (CH_3)_2C(NO)(NO_2).$$

Die Pseudonitrole bilden sich nun auch bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf die Oxime der Ketone[2], z. B.:

$$4(CH_3)_2C : N \cdot OH + 3N_2O_4 = 4(CH_3)_2C \begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} + 2H_2O + 2NO.$$

---

[1] V. Meyer und Constam, Ann. **214**, 328.

[2] R. Scholl, Ber. **21**, 508. — Inaugural-Diss. Basel. **1890**.

Diese Bildungsweise legt eine andere Auffassung ihrer Constitution[1] nahe; sie könnten Salpetersäureester der Oxime:

$$(CH_3)_2C = N—O—NO_2$$

sein; ihre Entstehung aus den secundären Nitroverbindungen könnte in folgenden zwei Phasen verlaufend gedacht werden:

$$(CH_3)_2CH \cdot N\langle{}^{O}_{O} + HNO_2 = (CH_3)_2CH \cdot N\langle{}^{O \cdot NO_2}_{OH},$$

$$(CH_3)_2CH \cdot N\langle{}^{O \cdot NO_2}_{OH} — H_2O = (CH_3)_2C : N—O \cdot NO_2.$$

Der letzteren Auffassungsweise kann man im Hinblick auf zahlreiche Erfahrungen, welche die Existenzfähigkeit von Verbindungen mit an Kohlenstoff gebundener Nitroso-Gruppe (—NO) überhaupt zweifelhaft machen, den Vorzug geben. — Die Pseudonitrole sind besonders durch die Eigenschaft charakterisirt, beim Uebergang in den flüssigen Aggregatzustand — sei es durch Schmelzung oder durch Lösung — eine intensiv blaue Färbung anzunehmen; sie besitzen einen stechenden Geruch; sie werden beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien, auch bei der Einwirkung von Reductionsmitteln unter Abspaltung von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zersetzt.

Tertiäre Nitroverbindungen werden durch nascirende salpetrige Säure nicht verändert.

Einerseits die charakteristischen und noch bei sehr geringen Mengen deutlich wahrnehmbaren Farbenreactionen, welche die Einwirkungsprodukte der salpetrigen Säure auf die primären und secundären Nitroparaffine auszeichnen, und die Indifferenz der tertiären Verbindungen andererseits können zu einer Diagnose der primären, secundären und tertiären Alkoholradicale verwendet werden (vgl. S. 154). Man destillirt das zu prüfende Jodür mit Silbernitrit, schüttelt das Destillat mit einer Auflösung von Kaliumnitrit in concentrirter Kalilauge, verdünnt nun mit Wasser und setzt tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zu. Erhält man eine Rothfärbung (Nitrolsäurebildung), welche immer wieder bei Zusatz von Alkali eintritt und durch Ansäuern aufgehoben wird, so lag ein primäres Jodür vor; eine Blaufärbung (Pseudonitrolbildung), welche sich beim Schütteln mit Chloroform der Chloroformschicht mittheilt, zeigt ein secundäres Jodür, das Ausbleiben jeder Färbung ein tertiäres Jodür an. Diese Methode ist indess nur bis zur 5. Reihe anwendbar; es genügen hier 0·3—0·5 g Jodür zur Prüfung; in den höheren Reihen ist die Bildung der Nitroverbindungen ein zu wenig glatter Process, um zu einer sicheren Diagnose dienen zu können.

[1] V. Meyer, Ber. **21**, 1294.

Einzelne Glieder.

Nitromethan $CH_3 \cdot NO_2$ siedet bei 101°; es bildet sich auch durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf chloressigsaures Kalium[1]:

$$CH_2Cl \cdot CO_2K + KNO_2 + H_2O = CH_2(NO_2) \cdot CO_2K + KCl + H_2O$$
$$= CH_3NO_2 + KHCO_3 + KCl.$$

Methylnitrolsäure $CH(:N \cdot OH) \cdot NO_2$ schmilzt bei 64°. — Beim Erwärmen mit alkoholischem Natron geht das Nitromethan in das Natriumsalz der Methazonsäure[2] $C_2H_4N_2O_3$ über.

Nitroäthan: $C_2H_5 \cdot NO_2$; Siedepunkt 113—114°; spec. Gew. bei 0° : 1·080. Aethylnitrolsäure $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NO_2$ schmilzt bei 81—82° unter völliger Zersetzung.

Nitropropan: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$; Siedepunkt 125—127°; spec. Gew. bei 0°: 1·035. Propylnitrolsäure $C_2H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NO_2$ schmilzt bei 60°. — Isonitropropan: $(CH_3)_2CH \cdot NO_2$; Siedepunkt 117—119°; spec. Gew. bei 0°: 1·033. Propylpseudonitrol $(CH_3)_2$:C:N_2O_3 schmilzt bei 76°.

Prim. norm. Nitrobutan[3]: $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$; Siedepunkt 151—152°; spec. Gew. bei 0° : 0·995. — Prim. Isonitrobutan: $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NO_2$; Siedepunkt 137—140°; spec. Gew. bei 0° : 1·008. — Sec. Nitrobutan $C_2H_5 \cdot CH(NO_2)CH_3$ siedet bei 138°. Butylpseudonitrol $C_2H_5 \cdot C(:N_2O_3) \cdot CH_3$ schmilzt bei 58°. — Tertiäres Nitrobutan $(CH_3)_3C \cdot NO_2$ siedet zwischen 110 und 130°.

Prim. Isonitropentan $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$ siedet zwischen 150 und 160°. — Amylpseudonitrol $C_2H_5 \cdot C(:N_2O_3) \cdot C_2H_5$ schmilzt bei 63°.

Prim. norm. Nitrooctan[4] $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH_2 \cdot NO_2$ siedet zwischen 205 u. 212°.

Sechstes Kapitel.

Verbindungen der Alkylreste mit den übrigen Metalloïden.

(Verbindungen mit den Elementen der Stickstoffgruppe: Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth. — Verbindungen des Bors. — Verbindungen mit den Elementen der Siliciumgruppe: Silicium, Germanium und Zinn.)

1. Verbindungen des Phosphors.

Der Phosphor bildet mit den Alkylradicalen eine Reihe von Verbindungen, welche zum gasförmigen Phosphorwasserstoff (PH_3) in derselben Beziehung stehen wie die Amine und Ammoniumverbindungen zum Ammoniak. Es sind dies die **Phosphine** und die **quaternären Phosphoniumverbindungen,** wie z. B.:

$CH_3 \cdot PH_2$	$(CH_3)_2PH$	$(CH_3)_3P$	$(CH_3)_4P(OH)$
primäres,	secundäres,	tertiäres Phosphin;	quaternäres Phosphoniumhydroxyd.

[1] Kolbe, J. pr. [2] 5, 427. — Preibisch, J. pr. [2] 8, 310.
[2] Lecco, Ber. 9, 705. — Kimich, Ber. 10, 140.
[3] Züblin, Ber. 10, 2083. [4] Eichler, Ber. 12, 1883.

Die Existenz der Alkylverbindungen des Phosphors hat zuerst THÉNARD[1] 1845 bei einer Untersuchung über die Einwirkung des Chlormethyls auf Phosphorcalcium nachgewiesen. Ihre nähere Kenntniss aber verdankt man fast ausschliesslich A. W. HOFMANN, welcher — zum Theil in Gemeinschaft mit CAHOURS — diese organischen Phosphorverbindungen in eingehendster Weise untersuchte.

Der Unterschied, welchen die Stammkörper PH_3 und NH_3 in ihrem chemischen Charakter zeigen, findet sich theilweise in ihren Alkylderivaten wieder. Von dem stark basischen Ammoniak leiteten sich durch den Eintritt der Alkylradicale Verbindungen ab, welche die Muttersubstanz an Basicität noch übertrafen. Aus dem kaum basischen Phosphorwasserstoff, dessen Verbindungen mit Säuren, wie PH_4J, schon durch Wasser zerlegt werden, dagegen erzeugt der Eintritt einer Alkylgruppe eine ebenfalls noch schwache Base; denn auch die Salze der primären Phosphine sind gegen Wasser noch unbeständig. Aber mit der wachsenden Anzahl der eintretenden Alkylreste wird dieser Unterschied mehr und mehr verwischt. Die quaternären Phosphoniumhydroxyde sind wieder Verbindungen von durchaus alkali-ähnlichem Charakter, welche den Ammoniumhydroxyden an Basicität kaum nachstehen. In diesen Erscheinungen zeigt sich auf's Neue der elektropositive Charakter der Alkylgruppen, welcher schon aus den enorm basischen Eigenschaften der Sulfinhydroxyde und Ammoniumhydroxyde gefolgert werden konnte und noch des Oefteren bei der Kenntnissnahme anderer Verbindungsgruppen zu Tage treten wird.

Entstehungsbedingungen der Phosphine und Phosphoniumverbindungen: Während die directe Einwirkung von Halogenalkylen auf das Ammoniak im Allgemeinen zur Bildung sämmtlicher Alkylirungsstufen des Ammoniaks führt (vgl. S. 229—230), entstehen durch unmittelbare Wechselwirkung zwischen Phosphorwasserstoff und Halogenalkylen immer nur tertiäre Phosphine und quaternäre Phosphoniumverbindungen[2]. Will man die Verbindungen nach dieser Reaction gewinnen, so ist es am zweckmässigsten, Phosphoniumjodid mit dem entsprechenden Alkohol in geschlossenen Röhren auf 160—180° zu erhitzen[3]; der Alkohol setzt sich mit Jodphosphonium in Phosphorwasserstoff, Jodalkyl und Wasser um, z. B.:

$$PH_4J + CH_3\cdot OH = PH_3 + CH_3J + H_2O,$$

und Phosphorwasserstoff und Jodalkyl wirken nun auf einander ein.

Tertiäre Phosphine werden ferner durch die Wechselwirkung zwischen Phosphortrichlorid und Zinkalkylen[4] erhalten, z. B.:

$$2PCl_3 + 3(C_2H_5)_2Zn = 3ZnCl_2 + 2P(C_2H_5)_3;$$

[1] Compt. rend. **21**, 144; **25**, 892.

[2] DRECHSEL u. FINKELSTEIN, Ber. **4**, 354. — A. W. HOFMANN, Ber. **4**, 372.

[3] A. W. HOFMANN, Ber. **4**, 205.

[4] CAHOURS u. HOFMANN, Ann. **104**, 1.

das Phosphin bildet mit dem gleichzeitig entstehenden Chlorzink eine Doppelverbindung und wird daraus durch Destillation mit Alkali abgeschieden.

Ersetzt man in dieser Reaction das Zinkalkyl durch ein Quecksilberalkyl, so wird nur ein Chloratom des Phosphortrichlorids ausgetauscht[1], z. B.:

$$PCl_3 + Hg(C_2H_5)_2 = PCl_2(C_2H_5) + HgCl(C_2H_5).$$

Die primären und secundären Phosphine dagegen bilden sich neben einander, wenn man Jodphosphonium in Gegenwart eines Metalloxyds — am besten Zinkoxyd — auf Jodalkyle bei 100—150° wirken lässt[2]. In dieser Reaction entstehen keine tertiären und quaternären Verbindungen, und sie bildet demnach ein Complement zu der erstgenannten Reaction zwischen Phosphoniumjodid und Alkoholen.

Die Reindarstellung der einzelnen Alkylirungsprodukte aus den Reactionsgemischen ist daher hier viel einfacher als die entsprechende Aufgabe bei den Stickstoffverbindungen, da bei der Darstellung von letzteren sich ja in einer und derselben Reaction meist die Repräsentanten aller vier Klassen bildeten. Es bedarf nur einer Trennungsmethode für primäre und secundäre Phosphine, und andererseits einer solchen für tertiäre Phosphine und quaternäre Phosphoniumverbindungen. Erstere gründet sich darauf, dass die Salze der primären Phosphine von Wasser unter Abscheidung des freien Phosphins zerlegt werden, die Salze der secundären Phosphine dagegen gegen Wasser beständig sind; letztere beruht wieder auf der Unzerleglichkeit der Phosphoniumjodide durch Alkalien im Gegensatz zu der Zerlegbarkeit der tertiären Phosphinsalze und ist demnach ganz analog der Trennung der Amine von den Ammoniumverbindungen (vgl. S. 230—231).

Es braucht kaum noch bemerkt zu werden, dass aus den primären und secundären Phosphinen auch die höher alkylirten Verbindungen durch Einwirkung von Jodalkyl gewonnen werden können, und diese Reaction auch zur Darstellung gemischter Phosphine[3] und Phosphoniumbasen dienen kann:

$$(C_3H_7)PH_2 + CH_3J = (CH_3)(C_3H_7)PH.HJ;$$
$$(C_4H_9)_3P + CH_3J = (CH_3)(C_4H_9)_3PJ.$$

Ein einfaches Verfahren zur Gewinnung der Phosphoniumverbindungen besteht endlich in der Digestion von gewöhnlichem oder rothem Phosphor mit Jodalkylen bei 180° durch 24 Stunden[4]; die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$2P + 7C_2H_5J = P(C_2H_5)_4J_3 + P(C_2H_5)_3J_4$$

unter Bildung von Polyjodiden; behandelt man das Reactionsprodukt

---

[1] MICHAELIS, Ber. **13**, 2174.
[2] A. W. HOFMANN, Ber. **4**, 430, 605; **6**, 292.
[3] Vgl. auch COLLIE, Journ. Soc. **1888**. I, 714.
[4] MASSON u. KIRKLAND, Journ. Soc. **1889**. I, 138.

mit Schwefelwasserstoff, so wird das Polyjodid $P(C_2H_5)_4J_3$ zu dem Tetraäthylphosphoniumjodid $P(C_2H_5)_4J$ reducirt, welches aus seiner Lösung auf Zusatz von Pottasche ausfällt, während das Polyjodid $P(C_2H_5)_3J_4$ durch Schwefelwasserstoff in Triäthylphosphinoxyd $(C_2H_5)_3PO$ übergeführt wird, welch letzteres in Lösung bleibt (vgl. S. 266).

Charakteristik der Phosphine und Phosphoniumverbindungen: Die Phosphine sind farblose Verbindungen, mit Ausnahme des gasförmigen Methylphosphins bei gewöhnlicher Temperatur flüssig (s. die Tabelle Nr. 11 auf S. 264), in Wasser unlöslich. Sie besitzen einen durchdringenden, betäubenden Geruch, welcher indess in grosser Verdünnung bei einigen durchaus nicht unangenehm ist; so hat der Geruch des Triäthylphosphins in verdünntem Zustande die grösste Aehnlichkeit mit dem der Hyacinthe[1]. Die Phosphine besitzen nicht alkalische Reaction; mit Säuren treten sie zu Salzen zusammen, welche in Wasser meist leicht löslich und den Salzen der Amine analog zusammengesetzt sind (z. B. $(C_3H_7)_3P.HJ$). Dass die Salze der primären Phosphine von Wasser zersetzt werden, diejenigen der secundären und tertiären Phosphine gegen Wasser beständig sind, ist bereits hervorgehoben worden (S. 262).

Die tertiären Phosphine sind durch das Bestreben ausgezeichnet, unter Aufnahme von anderen Elementen in Verbindungen des fünfwerthigen Phosphors überzugehen. So addiren sie die Halogene, um Verbindungen wie z. B. $P(C_2H_5)_3Cl_2$ zu bilden. Von besonderer Schönheit sind die Phosphinsulfide[2] wie $(C_2H_5)_3PS$; sie bilden sich unter Wärmeentwickelung, wenn man in die ätherische Lösung der Phosphine Schwefelblumen einträgt, krystallisiren prachtvoll, sind farblos, in reinem Wasser löslich, in alkalischem Wasser aber viel weniger löslich. (Trimethylphosphinsulfid schmilzt bei 105°, Triäthylphosphinsulfid bei 94°.)

Gleichfalls höchst charakteristische Verbindungen entstehen durch Zusammentritt mit Schwefelkohlenstoff[3]; die Constitution dieser Verbindungen ist wohl durch Formeln, wie $S:C\overset{S}{\frown}P(C_2H_5)_3$, auszudrücken. Die Reaction zwischen den tertiären Phosphinen und Schwefelkohlenstoff ist so energisch, dass man sie durch Anwendung von Lösungsmitteln (Alkohol oder Aether) mässigen muss; die Additionsprodukte stellen schöne rothe, der Chromsäure ähnliche Krystalle dar und sind in Wasser unlöslich. Ihre Bildung erfolgt so leicht und augenblicklich, dass man sich vortheilhaft des Schwefelkohlenstoffs als Reagens auf die Phosphine und umgekehrt der tertiären Phosphine als Reagens auf Schwefelkohlenstoff bedient. Die Verbindungen sind ziemlich veränderlich und gehen leicht in die entsprechenden Phosphinsulfide über; so z. B. die Methylverbindung

[1] A. W. Hofmann, Ann. **104**, 10.
[2] Ebenda p. 23 u. 32. — Ann. Suppl. **1**, 21.
[3] A. W. Hofmann, Ann. Suppl. **1**, 26 u. 59.

schon bei längerem Stehen ihrer ätherischen Lösung, die Aethylverbindung beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Silberoxyd:

$$(C_2H_5)_3P.CS_2 + 2Ag_2O = (C_2H_5)_3PS + CO_2 + Ag_2S + Ag_2.$$

(Die CS_2-Verbindung des Triäthylphosphins schmilzt bei 95°.)

Von den Aminen durchaus verschieden erweisen sich die Phosphine durch ihre leichte Oxydirbarkeit. Alle Phosphine ziehen mit grösster Begier den Sauerstoff der Luft an sich und müssen daher im Wasserstoffstrom destillirt werden. Einige derselben erwärmen sich an der Luft so stark, dass sie sich von selbst entzünden. Ueber die Oxydationsprodukte s. unten.

Die folgende Tabelle enthält die Siedepunkte einiger Phosphine:

Tabelle Nr. 11.

Radical	Siedepunkt des primären Phosphins	Siedepunkt des secund. Phosphins	Siedepunkt des tertiären Phosphins	
Methyl- . .	—14°	+25°	+41°	Das specifische Gewicht ist beim Triäthylphosphin zu 0·812 bei 15°, beim normalen Octylphosphin[1] zu 0·821 bei 17° gefunden.
Aethyl- . .	+25°	85°	128°	
Isopropyl- .	41°	118°	—	
Isobutyl- . .	62°	153°	215°	
Isoamyl- . .	107°	210—215°	ca. 300°	
—	—	—	—	
Norm. Octyl-	184—187°	—	—	

Die quaternären Phosphoniumverbindungen[2], wie $(CH_3)_4PJ$, verhalten sich den entsprechenden Stickstoffverbindungen analog. Die Salze werden durch Alkalien nicht zerlegt, wohl aber erhält man die Phosphoniumhydroxyde, $(CH_3)_4P \cdot OH$ etc., wenn man die Lösung der Jodide mit Silberoxyd digerirt. Es sind dies leicht lösliche, stark alkalisch reagirende Verbindungen, welche begierig Kohlensäure anziehen, Metalloxyde fällen, kurz in allen Stücken den Ammoniumhydroxyden gleichen. Nur in ihrem Verhalten unter dem Einflusse der Wärme unterscheiden sie sich von letzteren; sie gehen hierbei nicht wieder in die tertiären Phosphine über (vgl. S. 246); vielmehr verharrt das Phosphoratom im Zustand der Fünfwerthigkeit, indem unter Abspaltung eines Grenzkohlenwasserstoffs die Phosphinoxyde (vgl. S. 265—266) entstehen, z. B.:

$$(C_2H_5)_4P \cdot OH = C_2H_6 + (C_2H_5)_3P:O.$$

Oxydationsprodukte der Phosphine; Phosphinsäuren und Phosphinoxyde. Unter dem oxydirenden Einfluss der rauchenden Salpeter-

[1] Möslinger, Ann. **195**, 65.

[2] Cahours u. Hofmann, Ann. **104**, 15. — Cahours, Ann. **122**, 329. — Collie, Journ. Soc. **1888**. I, 636 u. 714. — Letts u. Collie, Jb. **1886**, 1609. — Masson u. Kirkland, Journ. Soc. **1889**. I, 126, 138.

säure geht der Phosphorwasserstoff H_3P in Phosphorsäure $(OH)_3P:O$ über; es werden die drei Wasserstoffatome zu Hydroxylgruppen oxydirt, und gleichzeitig vertauscht das Phosphoratom unter Anlagerung eines Sauerstoffatoms den Zustand der Dreiwerthigkeit mit demjenigen der Fünfwerthigkeit. Ganz analog sind die Veränderungen, welche starke Salpetersäure an den Phosphinen hervorbringt; die Alkylreste bleiben am Phosphoratom haften, während die Wasserstoffatome zu Hydroxylgruppen werden, und ein Sauerstoffatom behufs Erlangung der Fünfwerthigkeit angelagert wird. So entsteht aus dem

primären Phosphin: $(CH_3)(H)(H){>}P$ → eine zweibasische Säure: $(CH_3)(OH)(OH){>}P{=}O$,

secundär. Phosphin: $(CH_3)(CH_3)(H){>}P$ → eine einbasische Säure: $(CH_3)(CH_3)(OH){>}P{=}O$,

tertiären Phosphin: $(CH_3)(CH_3)(CH_3){>}P$ → eine nicht saure Verbindung: $(CH_3)(CH_3)(CH_3){>}P{=}O$.

Die Säuren, welche aus den primären und secundären Phophorbasen sich bilden, bezeichnet man als Phosphinsäuren[1] (Mono- und Dialkylphosphinsäuren), die Oxydationsprodukte der tertiären Phosphine als Phosphinoxyde.

Die Monoalkylphosphinsäuren (wie $(C_2H_5)(OH)_2PO$) sind farblose, krystallinische, in Wasser und Alkohol lösliche, sehr beständige Verbindungen, welche zum Theil unzersetzt flüchtig sind. Ihre Lösung röthet Lakmus und besitzt einen angenehm sauren Geschmack. Sie bilden zwei Reihen von Salzen, wie $(CH_3)HMe^IPO_3$ und $(CH_3)Me^I_2PO_3$. Sie sind isomer mit den Monoalkylestern der phosphorigen Säure (s. S. 209): $P(OH)_2(O \cdot CH_3)$ und unterscheiden sich von diesen — entsprechend ihrer Constitution — durch die Unverseifbarkeit. (Methylphosphinsäure $(CH_3)H_2PO_3$ schmilzt bei 105°, Aethylphosphinsäure $(C_2H_5)H_2PO_3$ bei 44°.)

Die Dialkylphosphinsäuren (wie $(CH_3)_2(OH)PO$) sind ebenfalls farblose Verbindungen, welche zum Theil ohne Zersetzung destillirt werden können. Die in Wasser leicht lösliche Dimethylphosphinsäure $(CH_3)_2(OH)PO$ ist krystallisirt erhalten und schmilzt bei 76°, die Homologen sind nur als Syrupe erhalten worden; von der Propylreihe aufwärts sind sie in Wasser unlöslich. Sie bilden nur eine Reihe von Salzen (wie $(CH_3)_2AgPO_2$).

Bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid werden die Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt. Es entstehen die Phosphinsäurechloride — schön krystallisirte, unzersetzt flüchtige Verbindungen, welche mit Wasser wieder die Säuren regeneriren. (Methylphosphinsäurechlorid $(CH_3)Cl_2PO$ schmilzt bei 32°, siedet bei 163°; Dimethylphosphinsäurechlorid $(CH_3)_2ClPO$ schmilzt bei 66° und siedet bei 204°.)

[1] A. W. Hofmann, Ber. 5, 104; 6, 303. — Fossek, Monatsh. 7, 26.

Von den Phosphinoxyden sind nur die beiden ersten Glieder untersucht. Das Trimethylphosphinoxyd[1] $(CH_3)_3PO$ schmilzt bei 137 bis 138° und siedet bei 214—215°. Das Triäthylphosphinoxyd[2] $(C_2H_5)_3PO$ erhält man aus dem Triäthylphosphin durch Oxydation an der Luft, mit Salpetersäure oder mit Quecksilberoxyd; auch kann es gewonnen werden, indem man Phosphor mit Jodäthyl auf 175—180° 24 Stunden erhitzt und das Reactionsprodukt mit Alkohol zersetzt (vgl. S. 262—263). Es krystallisirt in feinen farblosen Nadeln, schmilzt bei 53° und siedet völlig unzersetzt bei 243°. Es ist geruchlos, sehr zerfliesslich, in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in verdünnten Säuren, wird aber aus der wässrigen Lösung durch Kalilauge gefällt. Mit Metallsalzen vereinigt es sich zu krystallisirten Verbindungen, wie z. B. $2(C_2H_5)_3PO.ZnJ_2$. Selbst durch Natrium kann das Triäthylphosphinoxyd nicht zu Triäthylphosphin reducirt werden.

2. Verbindungen des Arsens.

Die wichtigsten Arbeiten über die Alkylverbindungen des Arsens rühren von Bunsen her; ihm gelang es zuerst, der Schwierigkeiten und Gefahren Herr zu werden, welche die Untersuchung dieser Körper bietet.

Das dritte Element der Stickstoffgruppe zeigt bezüglich seiner Alkylverbindungen schon bedeutende Abweichungen von dem typischen Elemente der Gruppe. Den primären und secundären Aminen und Phosphinen entsprechende Arsine, wie etwa:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ H \end{matrix} > As \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix} > As,$$

sind überhaupt an sich nicht bekannt, nur solche Derivate derselben kennt man, in denen die Wasserstoffatome durch elektronegative Elemente substituirt sind, wie:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \\ Cl \end{matrix} > As; \quad \begin{matrix} CH_3 \\ O< \end{matrix} > As; \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ Cl \end{matrix} > As; \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > As-O-As < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.$$

Den tertiären Arsinen, wie z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > As,$$

deren Constitutions-Analoga in der Stickstoff- und Phosphor-Reihe kräftige Basen waren, geht die Fähigkeit der Salzbildung durchaus ab. Erst die Beladung des Arsenatoms mit vier Alkylgruppen, wie sie in den quaternären Arsoniumverbindungen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > As < \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}$$

[1] Collie, Journ. Soc. **1888**, I, 636.

[2] A. W. Hofmann, Ann. Suppl. 1, 7. — Pebal, Ann. **120**, 194. — Carius, Ann. **137**, 117. — Crafts u. Silva, Ztschr. Chem. **1871**, 359. — Masson u. Kirkland, Journ. Soc. **1889** I, 141.

eintritt, führt wieder zu Verbindungen, deren chemischer Charakter den analog gebauten Stickstoff- und Phosphor-Abkömmlingen in jeder Beziehung gleicht. Auch ausser diesen Tetraalkylverbindungen sind zahlreiche von fünfwerthigem Arsen derivirende Verbindungen bekannt, wie die Halogenverbindungen:

$$(CH_3)AsCl_4, \quad (CH_3)_2AsCl_3, \quad (CH_3)_3AsCl_2$$

und die den Phosphinsäuren entsprechenden Arsinsäuren:

$$CH_3 \cdot AsO(OH)_2, \quad (CH_3)_2AsO \cdot OH.$$

Die **Dialkylderivate** sind unter den Alkylverbindungen des Arsens die wichtigsten, und unter diesen wieder die Repräsentanten der Methylreihe, welche man auf Berzelius' Vorschlag ihres ekelerregenden Geruchs wegen als **Kakodyl-Verbindungen** zu bezeichnen pflegt (von *κακώδης*: stinkend). Schon 1760 wurden diese Körper von Cadet, welcher bei der Destillation von Arsenik mit essigsaurem Kali eine schwere, furchtbar riechende und an der Luft rauchende Flüssigkeit erhielt, beobachtet; aufgeklärt wurde ihre Zusammensetzung erst in den Jahren 1837—1843 durch Bunsen's mühe- und gefahrvolle Untersuchung [1], deren Bedeutung für die Entwickelung der chemischen Theorien schon im allgemeinen Theile (S. 53) kurz berührt wurde. Bunsen zeigte, dass ein Radical von der Zusammensetzung AsC_2H_6 — das Kakodyl-Radical — der gemeinsame Bestandtheil zahlreicher Verbindungen sei, welche er durch mannigfache Reactionen aus Cadet's Flüssigkeit gewinnen konnte. Dieses Radical, für welches auf den folgenden Seiten zuweilen das Zeichen „Kd" gebraucht werden wird, wurde dann später von Kolbe [2] als einwerthiger Dimethylarsenrest $(CH_3)_2As$— erkannt (s. S. 269).

Kakodyloxyd Kd_2O (Dimethylarsenoxyd: $(CH_3)_2As—O—As(CH_3)_2$) ist der Hauptbestandtheil jener schweren öligen Flüssigkeit Cadet's, welche man neben einer wässrigen Schicht durch Destillation gleicher Theile von arseniger Säure und Kaliumacetat erhält und welche den Ausgangspunkt zur Bereitung der Kakodylverbindungen bildet. Seine Entstehung wird durch die Gleichung:

$$As_2O_3 + 4CH_3 \cdot CO_2K = As_2O(CH_3)_4 + 2K_2CO_3 + 2CO_2$$

erläutert. Jene Flüssigkeit enthält auch etwas freies Kakodyl (Kd_2); destillirt man sie mit concentrirter Salzsäure und Quecksilberchlorid, so erhält man reines Kakodylchlorid KdCl, welches nun durch Destillation mit Kali das reine Kakodyloxyd liefert [3]. Kakodyloxyd ist eine farblose, schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche gegen 150° unzersetzt siedet, etwas unterhalb —23° krystallinisch erstarrt und bei 15° das specifische Gewicht 1·462 besitzt. Es riecht betäubend und furchtbar widerlich; das Einathmen erzeugt starke Uebelkeiten und auf der Nasen-

[1] Ann. **24**, 271; **31**, 175; **37**, 1; **42**, 14; **46**, 1. [2] Ann. **76**, 30.
[3] Baeyer, Ann. **107**, 282.

schleimhaut einen unerträglichen Reiz. Es hat grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, erhitzt sich, mit diesem Gase in Berührung, momentan bis zur Entzündung und reducirt Quecksilberoxyd und Silberoxyd; an der Luft raucht es nicht und entzündet sich nicht von selbst. Es besitzt neutrale Reaction, verhält sich aber wie ein basisches Metalloxyd, welches sich mit Säuren zu Salzen umsetzt, z. B.:

$$Kd_2O + 2HCl = 2KdCl + H_2O.$$

Das Kakodylchlorid KdCl (Dimethylarsenchlorid: $(CH_3)_2AsCl$), welches nach letzterer Reaction entsteht, riecht noch viel durchdringender und ruft noch viel unangenehmere physiologische Wirkungen hervor. Es ist ebenfalls farblos, flüssig, in Wasser unlöslich, erstart nicht bei —45°, siedet unzersetzt etwas über 100° und verbrennt — an der Luft erhitzt — mit fahler Flamme. Im Chlorgas entzündet es sich von selbst. Mit Metallchloriden bildet es Doppelsalze, wie z. B. $2KdCl.PtCl_4$.

Kakodylcyanid KdCy krystallisirt in grossen Prismen, schmilzt bei 33°, siedet bei etwa 140° unzersetzt, ist in Wasser wenig löslich und besitzt beispiellos giftige Eigenschaften. — Kakodylsulfid Kd_2S: wasserhelles Oel von höchst widrigem Geruch, das bei —40° noch nicht erstarrt. — Kakodyldisulfid Kd_2S_2: farblose, rhombische, bei 50° schmelzende Tafeln.

Kakodylsäure KdO(OH) (Dimethylarsinsäure: $(CH_3)_2As\langle{}^{O}_{OH}$) entsteht aus dem Kakodyloxyd durch langsame Oxydation an der Luft oder durch Oxydation mit Quecksilberoxyd unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, auch durch Oxydation des freien Kakodyls und anderer Kakodylverbindungen. Sie stellt eine zerfliessliche, krystallinische, geruchlose Substanz dar, ist sehr beständig, löst sich leicht in Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit und wirkt giftig[1]. Ihre Salze, wie z. B. KdO·OAg, sind in Wasser meist löslich. Von einer Reihe von Reductionsmitteln, wie z. B. phosphoriger Säure und Zinnchlorür, wird die Kakodylsäure zu Kakodyloxyd, von Schwefelwasserstoff zu Kakodylsulfid reducirt. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid wird ausser der Hydroxylgruppe auch das doppelt gebundene Sauerstoffatom durch Chlor ersetzt:

$$(CH_3)_2As\langle{}^{O}_{OH} + 2PCl_5 = (CH_3)_2AsCl_3 + 2POCl_3 + HCl.$$

Das Kakodyltrichlorid[2] $KdCl_3$ (Dimethylarsentrichlorid), welches in dieser Reaction wie auch durch directe Vereinigung aus dem Monochlorid und Chlor:

$$(CH_3)_2AsCl + Cl_2 = (CH_3)_2AsCl_3$$

entsteht, krystallisirt in durchsichtigen Säulen und zerfällt schon bei 40—50° in Chlormethyl und Monomethylarsendichlorid:

$$(CH_3)_2AsCl_3 = CH_3Cl + (CH_3)AsCl_2.$$

[1] Lebahn u. Schultz, Ber. **12**, 22. [2] Baeyer, Ann. **107**, 263.

Es verhält sich wie ein wahres Säurechlorid, denn mit Wasser regenerirt es sofort unter Salzsäureabspaltung die Kakodylsäure.

Das freie Kakodyl — das allen diesen Verbindungen gemeinsame Radical, mit seinesgleichen zu einem Doppelmolecül vereinigt, — lässt sich aus manchen derselben abscheiden, indem man durch Einwirkung von Metallen den damit verbundenen Bestandtheil fixirt; so entsteht es aus dem Kakodylsulfid und dem Kakodylbromid durch Erhitzen mit Quecksilber; zu seiner Darstellung eignet sich am besten die Einwirkung von Zink auf das Kakodylchlorid (bei 90—100°). Im Momente der Abscheidung vereinigt sich der einwerthige Rest $(CH_3)_2As$— mit einem gleichartigen:

$$\begin{matrix} As(CH_3)_2Cl \\ As(CH_3)_2Cl \end{matrix} + Zn = ZnCl_2 + \begin{matrix} As(CH_3)_2 \\ | \\ As(CH_3)_2 \end{matrix};$$

denn der Dampfdichte-Bestimmung zufolge hat die entstehende Verbindung die Moleculargrösse $As_2C_4H_{12}$ und kann demnach als Bis-dimethylarsen bezeichnet werden. Sie stellt ein wasserhelles, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Liquidum dar, ist selbstentzündlich, siedet bei etwa 170° und erstarrt bei —6° zu grossen Krystallen. Durch Einwirkung von Jodmethyl ensteht einerseits Kakodyljodid, andererseits Tetramethylarsoniumjodid (identisch mit dem Reactionsprodukt aus Jodmethyl und Arsennatrium, s. S. 270—271):

$$(CH_3)_2As \cdot As(CH_3)_2 + 2CH_3J = (CH_3)_4AsJ + JAs(CH_3)_2;$$

die Bildung des Tetramethylarsoniumjodids in dieser Reaction beweist, dass der Kakodylrest AsC_2H_6 ausschliesslich Methylgruppen enthält und demnach als Dimethylarsen aufzufassen ist. Aus dem freien Kakodyl bildet sich bei langsamem Luftzutritt wieder das Kakodyloxyd, durch Auflösen von Schwefel das Kakodylsulfid, durch Einwirkung von Chlorwasser das Kakodylchlorid:

$$\begin{aligned} Kd_2 + O &= Kd_2O \\ Kd_2 + S &= Kd_2S \\ Kd_2 + Cl_2 &= 2KdCl. \end{aligned}$$

Die wunderbare Analogie, welche die Verbindungen dieses complexen Radicals bezüglich ihrer Zusammensetzung mit den Verbindungen anorganischer Elemente zeigen, wie sie z. B. aus der Zusammenstellung:

H_2	Wasserstoff	Kd_2	Kakodyl
H_2O	Wasserstoffoxyd	Kd_2O	Kakodyloxyd
HCl	Chlorwasserstoff	KdCl	Kakodylchlorid

erhellt, finden wir heute an unzähligen, leichter zugänglichen Verbindungsgruppen wieder. Aber die merkwürdige Leichtigkeit, mit der dieses Radical aus seinen Verbindungen sich abscheiden und — einmal abgeschieden — wieder durch einfache Reactionen, gerade wie ein anorganisches Element, in jene Verbindungen sich zurückführen lässt, werden es begreiflich machen, wie sehr die Aufdeckung dieser einfachen Ver-

hältnisse durch BUNSEN's denkwürdige Untersuchung seinerzeit dazu beitragen musste, eine einheitliche Auffassung der anorganischen und organischen Verbindungen herbeizuführen.

Die dem Kakodyl entsprechende Aethylverbindung[1], das Bisdiäthylarsen $(C_2H_5)_2As \cdot As(C_2H_5)_2$ entsteht neben anderen Aethylderivaten des Arsens bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Asennatrium; es siedet bei 185—190° und liefert durch Oxydation die Diäthylarsinsäure (Aethylkakodylsäure) $(C_2H_5)_2AsO(OH)$.

Monoalkylderivate. Ihre Kenntniss verdankt man in erster Reihe BAEYER, welcher die Monomethylreihe des Arsens eingehend untersuchte. Aus der Kakodylreihe gelangt man zu den Monomethylderivaten durch die schon früher (S. 268) erwähnte Zersetzung des Kakodyltrichlorids in Chlormethyl und Monomethylarsendichlorid:

$$(CH_3)_2AsCl_3 = CH_3Cl + CH_3 \cdot AsCl_2.$$

Die analoge Aethylverbindung ist durch Wechselwirkung zwischen Arsenchlorür und Quecksilberäthyl:

$$AsCl_3 + Hg(C_2H_5)_2 = As(C_2H_5)Cl_2 + HgCl(C_2H_5)$$

erhalten[2]. — Methylarsinsäure $CH_3 \cdot AsO(OH)_2$ entsteht aus arsenigsaurem Natron durch Einwirkung von Jodmethyl[3]:

$$Na_3AsO_3 + CH_3J = NaJ + CH_3 \cdot AsO(ONa)_2.$$

Methylarsendichlorid[4] $CH_3 \cdot AsCl_2$: Siedepunkt 133°; es vereinigt sich mit Chlor bei niederen Temperaturen zu dem krystallisirten Methylarsentetrachlorid $(CH_3)AsCl_4$, welches aber schon unter 0° nach der Gleichung:

$$(CH_3)AsCl_4 = CH_3Cl + AsCl_3$$

zerfällt. Das Dichlorid zersetzt sich nicht mit Wasser, durch Behandlung mit Kaliumcarbonat aber liefert es das Methylarsenoxyd $(CH_3)AsO$ (farblose Krystalle, in Wasser löslich, nicht unzersetzt flüchtig, Schmelzpunkt 95°). Das Methylarsensulfid $(CH_3)AsS$ (krystallinisch, unlöslich in Wasser, Schmelzpunkt 110°) entsteht aus dem Dichlorid durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff. Methylarsinsäure $CH_3 \cdot AsO(OH)_2$ krystallisirt aus Alkohol in grossen Blättern und löst sich leicht in Wasser zu einer stark sauren Flüssigkeit; von concentrirter Jodwasserstoffsäure wird sie in Methylarsentetrajodid $(CH_3)AsJ_4$ übergeführt.

Aethylarsendichlorid $C_2H_5 \cdot AsCl_2$ siedet bei 156°, besitzt nur schwachen Geruch, übt aber sehr heftige physiologische Wirkungen aus; durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht daraus die Aethylarsinsäure $C_2H_5 \cdot AsO(OH)_2$.

Tri- und Tetraalkylderivate[5]. Die tertiären Arsine können analog den tertiären Phosphinen durch Wechselwirkung zwischen Arsenchlorür und Zinkalkylen gewonnen werden:

$$2AsCl_3 + 3Zn(C_2H_5) = 3ZnCl_2 + 2As(C_2H_5)_3.$$

Sie entstehen ferner bei der Einwirkung von Jodalkylen auf Arsen-

---

[1] LANDOLT, Ann. **89**, 319; **92**, 365. [2] LA COSTE, Ann. **208**, 33.

[3] G. MEYER, Ber. **16**, 1440. — KLINGER u. KREUTZ, Ann. **249**, 147.

[4] BAEYER, Ann. **107**, 272.

[5] LANDOLT, Ann. **89**, 301; **92**, 370. — CAHOURS u. RICHE, Ann. **92**, 361. — CAHOURS, Ann. **122**, 192; Compt. rend. **76**, 753. — A. W. HOFMANN, Ann. **103**, 357.

natrium (neben Dialkyl- und Tetraalkylverbindungen). Erhitzt man gepulvertes Arsen oder Arsenzink mit Jodalkylen, so erhält man die quaternären Arsoniumjodide, wie z. B. $(C_2H_5)_4AsJ$, in Form von krystallisirten Doppelverbindungen mit Arsentrijodid bezw. Zinkjodid; durch Digestion mit Kalilauge wird das quaternäre Jodid aus diesen Doppelverbindungen in Freiheit gesetzt. Aus den quaternären Arsoniumjodiden kann man die tertiären Arsine durch Destillation über festem Kalihydrat gewinnen und umgekehrt die tertiären Arsine durch Addition von Jodalkylen:

$$(CH_3)_3As + CH_3J = (CH_3)_4AsJ$$

in quaternäre Verbindungen überführen.

Die tertiären Arsine unterscheiden sich von den tertiären Aminen und Phosphinen, wie schon früher (S. 266) bemerkt, durch das Fehlen der basischen Eigenschaften; den Phosphinen gleichen sie durch ihre Verbindungsfähigkeit; schon an der Luft gehen sie unter Sauerstoffaufnahme in Arsinoxyde, wie $(C_2H_5)_3AsO$, über; mit Schwefel vereinigen sie sich zu den schön krystallisirenden Arsinsulfiden, wie $(CH_3)_3AsS$.

Triäthylarsin $(C_2H_5)_3As$: farblose, unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1·151 bei 17°, welche an der Luft raucht, ohne sich aber zu entzünden. — Triäthylarsinsulfid $(C_2H_5)_3AsS$: säulenförmige Krystalle, in warmem Wasser löslich, geruchlos, Schmelzpunkt etwas über 100°.

Die quaternären Arsoniumjodide sind farblose, wasserlösliche, gut krystallisirbare, den Alkalijodiden ähnliche Verbindungen; mit Jod vereinigen sie sich zu braunen krystallisirten Trijodiden, wie $(CH_3)_4AsJ.J_2$ (vgl. S. 245); diese Trijodide zersetzen sich beim Erhitzen in Dialkylarsenjodide und Jodalkyl:

$$(CH_3)_4AsJ_3 = (CH_3)_2AsJ + 2CH_3J.$$

Aus den Arsoniumjodiden erhält man durch Umsetzung mit Silbersalzen die entsprechenden Chloride, Sulfate etc. — alles salzartige, lösliche Verbindungen, den entsprechenden Stickstoffverbindungen durchaus ähnlich. Silberoxyd erzeugt aus den Lösungen der Jodide die stark alkalischen Lösungen der Arsoniumhydroxyde, wie $(C_2H_5)_4As \cdot OH$.

Von den quaternären Arsoniumsalzen ausgehend, kann man durch einfache Reactionen einen der Alkylreste nach dem anderen von dem Arsenatom abspalten[1]:

$$(CH_3)_4AsCl \longrightarrow (CH_3)_3As$$
$$\swarrow$$
$$(CH_3)_3AsCl_2 \longrightarrow (CH_3)_2AsCl$$
$$\swarrow$$
$$(CH_3)_2AsCl_3 \longrightarrow (CH_3)AsCl_2$$
$$\swarrow$$
$$(CH_3)AsCl_4 \longrightarrow AsCl_3.$$

Die von dreiwerthigem Arsen sich ableitende (rechts geschriebene) Verbindung geht durch Aufnahme von zwei Atomen Chlor stets in die von fünfwerthigem Arsen sich

[1] Baeyer, Ann. 107, 276.

ableitende (links geschriebene) über, letztere wiederum in der Wärme durch Abspaltung von einem Molecül Chlormethyl (vgl. S. 270) in eine Alkylverbindung des dreiwerthigen Arsens, bis man endlich zu dem Arsentrichlorid gelangt, dem die Fähigkeit durch weitere Aufnahme von Chlor in ein Pentachlorid sich zu verwandeln nicht mehr zukommt. (Die experimentelle Durchführung obiger Reactionen zeigt indess bislang noch eine Lücke; die Verwandlung des Trimethylarsens durch sein Chlorid in das Dimethylarsenchlorid [Kakodylchlorid] ist noch nicht ausgeführt.)

Die Angabe von CAHOURS[1] über die Existenz eines Pentamethylarsens $As(CH_3)_5$ dürfte kaum aufrecht zu erhalten sein.

3. Verbindungen des Antimons[2].

Die Tri- und Tetraalkylverbindungen sind ausführlich untersucht worden. Die tertiären Stibine erhält man aus Antimontrichlorid und Zinkalkylen ($2SbCl_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2Sb(C_2H_5)_3 + 3ZnCl_2$), ferner durch Einwirkung von Jodalkylen auf Antimonkalium oder Antimonnatrium. Trimethylstibin $(CH_3)_3Sb$ siedet bei 81° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·523; Triäthylstibin $(C_2H_5)_3Sb$ siedet bei 159° und besitzt bei 16° das spec. Gew. 1·324. Es sind zwiebelartig riechende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeiten, welche sich an der Luft von selbst entzünden. Sie besitzen eine ausserordentliche, an das Verhalten stark elektropositiver Metalle erinnernde Verbindungsfähigkeit; mit den elektronegativen Elementen vereinigen sie sich zum Theil unter Feuererscheinung; mit Chlor und Schwefel treten sie z. B. zu Verbindungen, wie $(CH_3)_3SbCl_2$ und $(CH_3)_3SbS$, zusammen, welche den Salzen eines zweiwerthigen Metalls vergleichbar sind. Der metallische Charakter der tertiären Stibine geht so weit, dass sie aus rauchender Salzsäure Wasserstoff entwickeln, um in die eben erwähnten salzartigen Chlorverbindungen überzugehen:

$$Sb(C_2H_5)_3 + 2HCl = Sb(C_2H_5)_3Cl_2 + H_2.$$

Die wässrige Lösung der Sulfide fällt, wie die Lösung eines Alkalisulfids, die Metallsalze; man kann sie daher zweckmässig zur Darstellung der anderen Salze benutzen; so entstehen z. B. durch Umsetzung mit Kupfersulfat die Sulfate:

$$Sb(C_2H_5)_3S + CuSO_4 = CuS + Sb(C_2H_5)_3SO_4;$$

aus den Sulfaten kann man durch Baryt die die Basis dieser Salze darstellenden Stibinoxyde, wie $(C_2H_5)_3SbO$, in Freiheit setzen, welche auch durch langsame Oxydation der Stibine an der Luft entstehen. Es sind dies in Wasser lösliche Substanzen, welche Säuren neutralisiren und Metalloxyde fällen.

Die quaternären Stiboniumjodide, wie $(C_2H_5)_4SbJ$, entstehen durch Addition der Jodalkyle zu den tertiären Stibinen und können in derselben Weise, wie die Ammonium-, Phosphonium-, Arsoniumjodide in andere Stiboniumsalze und in die alkaliähnlichen Stiboniumhydroxyde, wie $(C_2H_5)_4Sb(OH)$, verwandelt werden. Die Analogie dieser Körper mit den entsprechenden Verbindungen des Stickstoffs, Phosphors und Arsens ist so vollständig, dass eine nähere Charakteristik unnütz erscheint.

Die Existenz der von BUCKTON beschriebenen Pentaalkylverbindungen muss als durchaus zweifelhaft bezeichnet werden.

---

[1] Ann. **122**, 338.

[2] C. LÖWIG u. SCHWEITZER, Ann. **75**, 315. — LANDOLT, Ann. **78**, 91; **84**, 44; J. pr. **84**, 328. — C. LÖWIG, Ann. **88**, 323. — CRAMER, Jb. **1855**, 590. — BERLÉ, Ann. **97**, 316. — R. LÖWIG, Ann. **97**, 322. — MERCK, Ann. **97**, 329. — S. FRIEDLÄNDER, J. pr. **70**, 449. — BUCKTON, Jb. **1860**, 371. — A. W. HOFMANN, Ann. **103**, 357. — STRECKER, Ann. **105**, 306.

4. Alkylverbindungen des Wismuths[1].

Das Wismuth weist bezüglich des Verhaltens seiner Alkylverbindungen von den übrigen Elementen der Stickstoffgruppe nicht unerhebliche Unterschiede auf. Die Alkylreste haften am Wismuthatom weit weniger fest, als z. B. am Phosphoratom; schon durch wenig energische Agentien werden sie losgerissen; so entwickelt das Wismuthtrimethyl mit concentrirter Salzsäure Methan:

$$Bi(CH_3)_3 + 3HCl = BiCl_3 + 3CH_4,$$

und aus dem Wismuthtriäthyl wird schon durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Schwefel unter Abspaltung der Aethylgruppen Schwefelwismuth gebildet, während doch die analogen Verbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons Schwefel unter Bildung der Sulfide, wie $(C_2H_5)_3PS$ etc., fixiren. In diesem Verhalten, wie auch in anderen Reactionen, zeigt es sich, dass das mit drei Alkylresten beladene Wismuthatom keine Neigung besitzt, in den Zustand der Fünfwerthigkeit überzugehen. In der That fehlt den tertiären Bismuthinen auch die all den anderen bisher besprochenen Verbindungen von analoger Zusammensetzung gemeinsame Fähigkeit, die Jodalkyle zu addiren. Tetraalkylverbindungen des Wismuths vom Typus der Tetralkylammoniumverbindungen existiren nicht.

Die Trialkylbismuthine entstehen durch Einwirkung von Jodalkylen auf Wismuthkalium oder besser durch Umsetzung zwischen Zinkalkylen und Wismuthbromid:

$$2BiBr_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2Bi(C_2H_5)_3 + 3ZnBr_2.$$

Unter ihnen ist das Wismuthtrimethyl $Bi(CH_3)_3$ am beständigsten; es ist eine leicht bewegliche, in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch, welche an der Luft raucht ohne sich indess zu entzünden, im indifferenten Gasstrom bei 110° siedet, beim Erhitzen an der Luft aber heftig explodirt und bei 18° das spec. Gew. 2·30 besitzt. Das Wismuthtriäthyl $Bi(C_2H_5)_3$ (spec. Gew. 1·82) zersetzt sich, auf 150° erhitzt, unter starker Detonation und kann daher nur im luftverdünnten Raum destillirt werden; es siedet unter 79 mm Druck bei 107°; es entzündet sich an der Luft von selbst. Die homologen Verbindungen entflammen gleichfalls an der Luft; sie können selbst im luftverdünnten Raum nur unter partieller Zersetzung destillirt werden.

Durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf die tertiären Bismuthine entstehen Dialkylwismuthchloride bezw. -bromide:

$$(CH_3)_3Bi + Cl_2 = (CH_3)_2BiCl + CH_3Cl;$$

es sind dies feste, zum Theil krystallisirbare Verbindungen, welche sich an der Luft leicht entzünden. Mit Chlorwismuth und Bromwismuth setzen sich die tertiären Bismuthine in die an der Luft beständigen Monoalkyldichloride bezw. -bromide um:

$$(C_2H_5)_3Bi + 2BiBr_3 = 3C_2H_5 \cdot BiBr_2.$$

[1] Breed, Ann. **82**, 106. — Dünhaupt, Ann. **92**, 371. — Marquardt, Ber. **20**, 1516; **21**, 2035.

Die entsprechenden Dijodide erhält man durch Erhitzen der Bismuthine mit Jodalkylen:

$$(CH_3)_3Bi + 2CH_3J = CH_3\cdot BiJ_2 + 2C_2H_6.$$

Die diesen Halogenderivaten entsprechenden Sauerstoffverbindungen werden durch Zersetzung ihrer Bromzink-Doppelverbindungen mit Natronlauge gewonnen. Dimethylwismuthhydroxyd $(CH_3)_2Bi(OH)$ und Monomethylwismuthoxyd $(CH_3)BiO$ sind weisse Pulver, die sich mit grösster Leichtigkeit an der Luft entzünden.

5. Alkylverbindungen des Bors[1].

Trialkylborine entstehen durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Borsäuretrialkylester (vgl. S. 210) oder auf Bortrichlorid, z. B.:

$$2B(O\cdot C_2H_5)_3 + 6Zn(CH_3)_2 = 2B(CH_3)_3 + 6Zn\begin{cases}O\cdot C_2H_5\\CH_3\end{cases};$$

$$2BCl_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2B(C_2H_5)_3 + 3ZnCl_2.$$

Bormethyl $B(CH_3)_3$ ist ein farbloses Gas von unerträglich stechendem Geruch, das sich bei +10° unter drei Atmosphären condensirt; an der Luft entzündet es sich und verbrennt mit glänzend grüner Flamme. Boräthyl $B(C_2H_5)_3$ siedet bei 95°, besitzt bei 23° das spec. Gew. 0·696 und ist ebenfalls selbstentzündlich; concentrirte Salzsäure zersetzt es langsam unter Entwickelung von Aethan.

Es sind ferner die Verbindungen: $B(C_2H_5)_2(O\cdot C_2H_5)$ (Siedepunkt 102°), $B(C_2H_5)_2(OH)$, $B(C_2H_5)(O\cdot C_2H_5)(OH)$, $B(C_2H_5)(O\cdot C_2H_5)_2$ und $B(C_2H_5)(OH)_2$ (leicht sublimirbar) bekannt.

6. Verbindungen der Alkylradicale mit den Elementen der Siliciumgruppe.

A. Verbindungen des Siliciums[2].

Das Silicium besitzt dieselbe Werthigkeit wie der Kohlenstoff; es gehört zu derselben Gruppe des periodischen Systems und steht dem Kohlenstoff in dieser Gruppe am nächsten. Unter allen Elementen ist es dasjenige, welches die grösste Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoff besitzt. In seinen Verbindungen mit den organischen Radicalen geben sich diese nahen Beziehungen der beiden Elemente besonders deutlich zu erkennen; aus der Vereinigung von Silicium- mit Kohlenstoff-Atomen gehen Verbindungen hervor, welche denjenigen der Kohlenstoffatome unter einander in mancher Beziehung ähnlich sind. Das Siliciumtetraäthyl z. B., $Si(C_2H_5)_4$, entspricht in seiner Constitution einem Kohlenwasserstoff $C(C_2H_5)_4$ aus der neunten Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe; und diese Analogie tritt nicht ganz allein beim Anblick der Formeln hervor, sondern sie erstreckt sich bis zu einem gewissen Grade auf das Verhalten der Verbindungen. In dem Molecül jenes „Silicononans" und anderer Alkylsiliciumverbindungen haftet das Siliciumatom an den Kohlen-

---

[1] Frankland, Ann. **124**, 129; Jb. **1876**, 468.

[2] Friedel u. Crafts, Ann. **127**, 31; **136**, 203; **138**, 19. — Friedel u. Ladenburg, Ann. **147**, 363; **159**, 259; **203**, 242. — Ladenburg, Ann. **164**, 300; **173**, 143.

stoffatomen mit ähnlicher Festigkeit, wie die Kohlenstoffatome einer Kohlenstoffkette an einander; zu seiner Abtrennung bedarf es der kräftigsten Oxydationswirkungen. Das Siliconan lässt sich wie ein Paraffin chloriren und in eine dem Nonylchlorid $C_9H_{19}Cl$ entsprechende Verbindung $SiC_8H_{19}Cl$ überführen. Letztere ist ein wahres Alkylchlorid; sie tauscht bei der Einwirkung von essigsaurem Kali ihr Chloratom gegen die Gruppe $-O\cdot CO\cdot CH_3$ aus, und es entsteht der Essigester eines Grenzalkohols der neunten Reihe $SiC_8H_{19}(O\cdot CO\cdot CH_3)$, welcher aber in seinem Molecül an Stelle eines Kohlenstoffatoms ein Siliciumatom enthält. Durch Verseifung des Esters erhält man diesen Silicononylalkohol $SiC_8H_{19}(OH)$ selbst, eine Verbindung, welche in der That durch ihr Verhalten an die Alkohole erinnert.

Wöhler hat zuerst die Vergleichbarkeit von Siliciumverbindungen und Kohlenstoffverbindungen betont und auf die Möglichkeit hingewiesen, dass „ähnlich, wie es beim Kohlenstoff der Fall ist, eine besondere Chemie des Siliciums in Aussicht stehen" könnte[1]. Das Verdienst, ein grösseres Vergleichungsmaterial herbeigeschafft zu haben, gebührt vor Allem Friedel und Ladenburg. Ihre mühevollen Untersuchungen haben wohl erkennen lassen, dass in den Molecülen der Kohlenstoffverbindungen Kohlenstoffatome durch Siliciumatome ersetzt werden können, ohne dass dadurch eine wesentliche Veränderung im Charakter der Verbindungen einträte. Andererseits aber treten doch so viele durchgreifende Verschiedenheiten in den Verbindungen der beiden Elemente hervor, dass man von einer weitgehenden Analogie nicht sprechen kann. (So ist z. B. die in ihrer Zusammensetzung der Oxalsäure $C_2H_2O_4$ entsprechende Siliciumverbindung, die Siliciumoxalsäure $Si_2H_2O_4$, eine amorphe, in Wasser unlösliche Substanz, welche selbst durch die schwächsten Basen unter Wasserstoffentwickelung zerlegt wird; vgl. auch Silicopropionsäure, S. 277).

Bildungsweisen. Den Ausgangspunkt zur Gewinnung der Siliciumalkylverbindungen bildet die Einwirkung der Zinkalkyle theils auf die Halogenverbindungen des Siliciums, theils auf die Kieselsäureester. Erstere Reaction besteht in einem Austausch der Chloratome gegen Alkylreste:

$$SiCl_4 + 2Zn(C_2H_5)_2 = Si(C_2H_5)_4 + 2ZnCl_2;$$

$$2SiHCl_3 + 3Zn(C_3H_7)_2 = 2SiH(C_3H_7)_3 + 3ZnCl_2;$$

$$O\begin{cases}SiCl_3\\SiCl_3\end{cases} + 3Zn(C_2H_5)_2 = O\begin{cases}Si(C_2H_5)_3\\Si(C_2H_5)_3\end{cases} + 3ZnCl_2;$$

$$\begin{matrix}SiJ_3\\|\\SiJ_3\end{matrix} + 3Zn(C_2H_5)_2 = \begin{matrix}Si(C_2H_5)_3\\|\\Si(C_2H_5)_3\end{matrix} + 3ZnJ_2;$$

doch verlaufen diese Processe in der Regel keineswegs ganz normal; so entsteht z. B. aus Siliciumchloroform und Zinkpropyl (2. Gleichung)

[1] Ann. **127**, 268.

nicht nur Siliciumtripropyl, sondern in erheblicher Menge auch Siliciumtetrapropyl. — Die Reaction zwischen den Kieselsäureestern und Zinkalkylen wird durch Zusatz von Natrium erleichtert; sie besteht in einem Austausch der Oxalkylgruppen ($O \cdot C_2H_5$) des Esters gegen die Alkylreste der Zinkverbindung; aus Kieselsäureäthylester $Si(O \cdot C_2H_5)_4$ (vgl. S. 210) und Zinkäthyl entstehen so successive die Verbindungen:

$$Si\begin{cases}C_2H_5\\(O \cdot C_2H_5)_3\end{cases}; \quad Si\begin{cases}(C_2H_5)_2\\(O \cdot C_2H_5)_2\end{cases};$$

$$Si\begin{cases}(C_2H_5)_3\\O \cdot C_2H_5\end{cases}; \quad Si\equiv(C_2H_5)_4;$$

daneben bildet sich aber durch weitergehende Reduction auch Siliciumtriäthylwasserstoff $SiH(C_2H_5)_3$.

Methylverbindungen:

Siliciumtetramethyl $Si(CH_3)_4$ siedet bei 30—31°. — Orthosilicoessigäther $CH_3 \cdot Si(O \cdot C_2H_5)_3$ (aus Kieselsäureäthylester und Zinkmethyl) ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 146—151° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·928 zeigt.

Aethylverbindungen:

Siliciumtetraäthyl (Siliconpremonan) $Si(C_2H_5)_4$ (aus $SiCl_4$ und $Zn(C_2H_5)_2$): farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 151—153° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·834 besitzt; es wird weder von rauchender Salpetersäure, noch von rauchender Schwefelsäure in der Kälte angegriffen. Das durch Chlorirung daraus entstehende Siliconónylchlorid $Si(C_2H_5)_3(C_2H_4Cl)$ ist nicht frei von höheren Chlorderivaten erhalten worden; der Siliconónylessigester $Si(C_2H_5)_3(C_2H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)$ ist eine farblose Flüssigkeit von schwach ätherartigem Geruch, welche zwischen 208 und 214° siedet, der Siliconónylalkohol $Si(C_2H_5)_3(C_2H_4 \cdot OH)$ eine campherartig riechende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist, gegen 190° siedet und mit Natrium Wasserstoff entwickelt. (Entstehung dieser Verbindungen s. S. 275.)

Hexaäthylsilicium $(C_2H_5)_3Si—Si(C_2H_5)_3$: farbloses Oel vom Siedepunkt 250—253°, welches aus Siliciumhexajodür und Zinkäthyl erhalten wird.

Triäthylsiliciumwasserstoff (Silicoheptan) $(C_2H_5)_3SiH$: farblose, an der Luft beständige Flüssigkeit von petroleumähnlichem Geruch; Siedepunkt 107°, spec. Gew. bei 0° 0·751; da ein Wasserstoffatom direct an Silicium gebunden ist, ist die Verbindung nicht so indifferent wie das Siliconónan; von rauchender Salpetersäure wird sie mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt. — Derivate des Triäthylsilicols oder Silicoheptylalkohols $(C_2H_5)_3Si(OH)$: Der Aethyläther $(C_2H_5)_3Si(O \cdot C_2H_5)$ entsteht aus Kieselsäureäthylester und Zinkäthyl und stellt eine farblose, bei 153° siedende Flüssigkeit dar (spec. Gew. bei 0° 0·840). Durch Einwirkung von Acetylchlorid bildet sich daraus nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_3Si \cdot O \cdot C_2H_5 + Cl \cdot CO \cdot CH_3 = (C_2H_5)_3SiCl + C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$$

das Chlorid $(C_2H_5)_3SiCl$ — eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Siedepunkte 143·5° und dem spec. Gew. 0·925 (bei 0°). Das Bromid $(C_2H_5)_3SiBr$ entsteht direct durch Bromirung des Triäthylsiliciumwasserstoffs und siedet bei 161°. Aus dem Chlorid erhält man durch Zersetzung mit wässrigem Ammoniak den Silicoheptylalkohol $Si(C_2H_5)_3(OH)$ selbst — eine farblose, zähe, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von starkem Camphergeruch, welche bei 154° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·871 zeigt. Er verhält sich ganz ähnlich einem wahren Alkohol; Acetylchlorid wirkt heftig unter Salzsäureentwicklung auf ihn ein, Natrium entwickelt

Wasserstoff unter Bildung eines Natriumalkoholats, Phosphorsäureanhydrid und concentrirte Schwefelsäure entziehen ihm Wasser und erzeugen den entsprechenden Aether: das Silicoheptyloxyd $(C_2H_5)_3Si—O—Si(C_2H_5)_3$. Letztere Verbindung entsteht auch aus Siliciumoxychlorür (Si_2OCl_6) und Zinkäthyl (s. Gleichung auf S. 275); sie stellt eine fast geruchlose Flüssigkeit vom Siedepunkt 231° und dem spec. Gew. 0·859 (bei 0°) dar.

Diäthylsiliciumdiäthyläther $(C_2H_5)_2Si(O·C_2H_5)_2$, aus Kieselsäureäthylester und Zinkäthyl erhältlich, ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 155·8° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·875 besitzt. Sie wird durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure in das Diäthylsiliciumoxyd $(C_2H_5)_2SiO$ übergeführt — ein zähflüssiger Syrup, welcher bei sehr hoher Temperatur unzersetzt siedet, bei —15° nicht fest wird und in Wasser unlöslich ist.

Monoäthylsilicium-triäthyläther oder Orthosilicopropionsäureäthylester $C_2H_5·Si(O·C_2H_5)_3$ kann aus Kieselsäureäthylester und Zinkäthyl oder aus Triäthylkieselsäurechlorid $(SiCl(O·C_2H_5)_3$, s. S. 210) und Zinkäthyl erhalten werden; er riecht angenehm nach Campher, siedet bei 158·5° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 0·921. Der entsprechende Methylester $C_2H_5·Si(O·CH_3)_3$ (Siedepunkt 125 bis 126°; spec. Gew. bei 0° 0·975) entsteht aus Kieselsäuremethylester und Zinkäthyl. Aus diesen Estern erhält man durch Einwirkung von Acetylchlorid (oder Benzoylchlorid):

$$C_2H_5·Si(O·C_2H_5)_3 + 3C_2H_3O·Cl = C_2H_5·SiCl_3 + 3C_2H_3O_2·C_2H_5$$

das Aethylsiliciumtrichlorid $C_2H_5·SiCl_3$, eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Bei der Zersetzung mit Wasser liefert sie eine weisse, amorphe, in Wasser unlösliche, in Kali lösliche, kieselsäureähnliche Substanz, welche die Zusammensetzung der Silicopropionsäure $C_2H_5·SiO(OH)$ besitzt, der aber in Anbetracht ihrer Eigenschaften wohl zweifellos ein höheres Moleculargewicht zuzuschreiben ist. Von der Kieselsäure unterscheidet sie sich durch ihre Verbrennlichkeit und Unlöslichkeit in Sodalösung.

Propylverbindungen sind von Pape[1] beschrieben.

B. Verbindungen des Germaniums[2].

An die Alkylverbindungen des bekanntlich erst vor wenigen Jahren entdeckten Germaniums knüpft sich ein besonderes Interesse, weil ihre Existenz von Mendelejeff[3] schon vor der Entdeckung dieses Elemente vorausgesagt wurde. Bei der Aufstellung seines periodischen Systems machte er darauf aufmerksam, dass jene Elemente der grossen — je 17 Elemente umfassenden — Perioden, von denen schon damals Verbindungen mit den Kohlenwasserstoffresten bekannt waren, sämmtlich den paaren Reihen des Systems angehören, während von den Gliedern der unpaaren Reihen derartige Verbindungen nicht erhalten waren[4]. Auf diese Regelmässigkeit sich stützend, behauptete er, dass das damals noch unbekannte Element der Siliciumgruppe vom ungefähren Atomgewicht 72, für welches er unter der Bezeichnung „Ekasilicium" eine ausführliche Charakteristik entwarf, ebenso wie das Silicium und Zinn flüchtige Alkylverbindungen liefern würde, da es zu einer paaren Reihe gehört. Fünfzehn Jahre darauf entdeckte Cl. Winkler das Germanium und fand an demselben

---

[1] Ann. **222**, 359. [2] J. pr. [2] **36**, 204.
[3] Ann. Suppl. **8**, 202. [4] Ebenda p. 152.

die Fähigkeit zur Bildung von Alkylverbindungen ebenso, wie alle anderen von Mendelejeff dem Ekasilicium prognosticirten Eigenschaften auf. Während es bislang noch nicht gelungen ist, eine Alkylverbindung des derselben Gruppe, aber einer unpaaren Reihe angehörenden Titans, welches in anderen Beziehungen mit dem Silicium so grosse Aehnlichkeit zeigt, zu isoliren[1], konnte das Germaniumäthyl $Ge(C_2H_5)_4$ durch Wechselwirkung zwischen Germaniumchlorid und Zinkäthyl

$$GeCl_4 + 2Zn(C_2H_5)_2 = Ge(C_2H_5)_4 + 2ZnCl_2$$

erhalten werden. Es ist eine farblose, nicht selbstentzündliche Flüssigkeit von lauchartigem Geruch. Auch seine physikalischen Constanten bestätigen die Prognose Mendelejeff's. Es sollte bei 160° sieden und eine Dichte von ungefähr 0·96 besitzen. Sein Siedepunkt ist wirklich zu 160° gefunden worden; das specifische Gewicht ist nicht genau bestimmt, doch erkennt man an seinem Verhalten in Mischung mit Wasser, dass es nur wenig leichter als Wasser ist.

C. Verbindungen des Zinns[2].

Als vierwerthiges Element bildet das Zinn mit den Alkylresten Verbindungen, deren Zusammensetzung ganz analog derjenigen des Siliciums und Kohlenstoffs ist:

$Sn(C_2H_5)_4$	$Si(C_2H_5)_4$	$C(C_2H_5)_4$
Zinntetraäthyl,	Siliciumtetraäthyl,	Kohlenstofftetraäthyl.

Allein jene Aehnlichkeit der Eigenschaften, welche zwischen Silicium- und Kohlenstoff-Verbindungen von gleichartiger Structur in mancher Beziehung besteht, weisen die Alkylabkömmlinge des Zinns im Vergleich mit den analog gebauten Verbindungen jener beiden zu derselben Gruppe gehörigen Elemente nicht mehr auf. Die mehr metallische Natur des Zinns äussert sich auch darin, dass die Bindung zwischen Zinnatomen und Kohlenstoffatomen nur eine lockere ist. Siliciumalkylverbindungen lassen sich chloriren und bromiren wie Kohlenwasserstoffe; das ganze die einwerthigen Wasserstoffatome tragende Atomgerüst hält der Einwirkung der Halogene Stand. Derartige Eingriffe vertragen die Alkylderivate des Zinns nicht; an der Stelle, wo Zinnatome mit Kohlenstoffatomen in Bindung stehen, erleiden sie Spaltung, und die Alkylgruppen lösen sich nach einander vom Zinnatom ab:

$$\begin{aligned} Sn(C_2H_5)_4 + J_2 &= Sn(C_2H_5)_3J + J\cdot C_2H_5, \\ Sn(C_2H_5)_3J + J_2 &= Sn(C_2H_5)_2J_2 + J\cdot C_2H_5, \\ Sn(C_2H_5)_2J_2 + 2J_2 &= SnJ_4 + 2J\cdot C_2H_5. \end{aligned}$$

[1] Cahours, Ann. **122**, 63. — Schumann, Ber. **21**, 1080. — Paternò u. Peratoner Ber. **22**. 467.

[2] Löwig, J. pr. **57**, 385. — Frankland, Ann. **85**, 332; **111**, 44. — Frankland u. Lawrence, Journ. Soc. **35**, 130. — Buckton, Ann. **109**, 225; **112**, 223. — Cahours u. Riche, J. pr. **57**, 149. — Cahours, Ann. **114**, 244, 354; **122**, 48. — Strecker, Ann. **123**, 365. — Kulmiz, Jb. **1860**, 375. — Ladenburg, Ann. Suppl. **8**, 63. — Letts u. Collie, Jb. **1886**, 1600.

Selbst concentrirte Salzsäure bewirkt schon bei 80—90° — wenn auch langsam — eine Abtrennung der Alkylgruppen:

$$Sn(C_2H_5)_4 + HCl = Sn(C_2H_5)_3Cl + H \cdot C_2H_5.$$

Es sei daran erinnert, dass auch bei den Elementen der Stickstoffgruppe mit wachsendem Atomgewicht sich eine ähnliche Abnahme in der Haftenergie der Alkylgruppen zu erkennen gab; die Bindung der Alkylgruppen an Stickstoff- und Phosphor-Atomen ist nur durch sehr heftige Reactionen zu lösen, von den Arsenatomen lösen sich die Alkylreste schon unter der Einwirkung des Chlors ab, bei den Wismuthverbindungen führt selbst concentrirte Salzsäure schon die Trennung herbei.

Die grosse Mehrzahl der Alkylverbindungen des Zinns leitet sich von vierwerthigem Zinn ab, enthält nur ein Atom Zinn im Molecül und kann demnach auf den Typus des Zinntetrachlorids bezogen werden Im Zinntriäthyl nimmt man ein sechswerthiges Doppelatom:

$$>Sn-Sn<$$

an, da die Dampfdichtebestimmung einen der Molecularformel $Sn_2(C_2H_5)_6$ entsprechenden Werth ergeben hat[1]. Endlich giebt es eine Verbindung (Zinndiäthyl, s. S. 280), in welcher das Zinn zweiwerthig, wie im Zinnchlorür, zu fungiren scheint.

Bildungsweisen. Man erhält Alkylverbindungen des Zinns durch Einwirkung von Alkyljodiden auf fein vertheiltes Zinn oder auf die Legirungen des Zinns mit Natrium oder mit Zink. Aus Jodalkylen und reinem Zinn entstehen vorwiegend Verbindungen, in denen an ein Zinnatom zwei Alkylreste und zwei Jodatome gekettet sind, wie $Sn(C_2H_5)_2J_2$; dieselben Verbindungen erhält man bei Anwendung von Legirungen des Zinns mit wenig Natrium. Arbeitet man aber mit natriumreicheren Legirungen, so bilden sich hauptsächlich Tri- und Tetraalkylderivate, wie $(C_2H_5)_3SnJ$ und $(C_2H_5)_4Sn$. Die Zinntetraalkyle kann man auch vortheilhaft durch Einwirkung von Zinkalkylen auf trockenes Zinnchlorür erhalten:

$$2SnCl_2 + 4Zn(C_2H_5)_2 = Sn + Sn(C_2H_5)_4 + 4ZnCl(C_2H_5);$$

sie entstehen auch aus obigen Jodverbindungen durch Austausch der Jodatome gegen Alkylreste bei Behandlung mit Zinkalkylen; durch letztere Reaction wird die Gewinnung von Verbindungen mit verschiedenen Alkylresten ermöglicht, z. B.:

$$(C_2H_5)_2SnJ_2 + Zn(CH_3)_2 = (C_2H_5)_2Sn(CH_3)_2 + ZnJ_2.$$

Methylverbindungen:

Zinntetramethyl $Sn(CH_3)_4$ ist eine farblose, ätherartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 78° siedet und bei 0° das spec. Gew. 1·314 besitzt. — Zinntrimethyljodid $Sn(CH_3)_3J$ ist ebenfalls farblos und flüssig, riecht stechend, siedet bei 170° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 2·143. Kali erzeugt daraus das Hydroxyd $(CH_3)_3Sn(OH)$, eine mit Wasserdämpfen flüchtige, krystal-

[1] Wünschenswerth wäre freilich noch eine sicherere Begründung dieser Molecularformel durch Anstellung von Dampfdichtebestimmungen bei verschiedenen Temperaturen oder etwa nach Beckmann's Siedemethode (vgl. S. 50—52).

linische Verbindung, welche etwas in Wasser, leichter in Alkohol löslich ist und stark alkalische Reaction besitzt. Sie neutralisirt die Säuren unter Bildung von meist leicht löslichen Salzen, wie $[Sn(CH_3)_3]_2SO_4$. — Zinndimethyljodid $Sn(CH_3)_2J_2$ bildet gelbe, schön ausgebildete, prismatische Krystalle, ist in warmem Wasser beträchtlich löslich, schmilzt bei 30° und siedet bei 228°. Ammoniak scheidet daraus das Oxyd $(CH_3)_2SnO$ als einen weissen, amorphen, in Wasser unlöslichen Niederschlag ab. Das Oxyd löst sich leicht in Säuren auf, und es entstehen krystallisirbare Salze, wie z. B. das Chlorid $Sn(CH_3)_2Cl_2$ (Schmelzpunkt 90°, Siedepunkt 188 bis 190°) oder das Acetat $Sn(CH_3)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ etc.

Aethylverbindungen:

Zinntetraäthyl $Sn(C_2H_5)_4$ ist eine farblose Flüssigkeit von sehr schwachem ätherartigen Geruch, welche bei —13° noch nicht erstarrt, bei 181° siedet und bei 23° das spec. Gew. 1·187 besitzt.

Zinntriäthyl-Verbindungen. Das Jodid $(C_2H_5)_3SnJ$ ist eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche bei 231° siedet und bei 22° das spec. Gew. 1·833 zeigt. Durch Zersetzung mit Aetzkali erhält man daraus das Hydroxyd $(C_2H_5)_3Sn(OH)$, eine in glänzenden Prismen krystallisirende Substanz, welche bei 44° schmilzt, bei 272° unzersetzt siedet, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und sich in Wasser leicht zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit löst. Durch Neutralisation mit Säuren sind daraus die verschiedenen Salze darstellbar: das Chlorid $(C_2H_5)_3SnCl$ (Oel von höchst durchdringendem Geruch, das in der Kälte erstarrt), das Bromid $(C_2H_5)_3SnBr$ (Siedepunkt 222—224°), das Sulfat $[Sn(C_2H_5)_3]_2SO_4$ (schöne farblose Prismen, in kaltem Wasser wenig löslich) etc. — Das freie Zinntriäthyl $(C_2H_5)_3{\equiv}Sn{-}Sn{\equiv}(C_2H_5)_3$, das Radical dieser Verbindungen, enthält man aus dem Jodür durch Einwirkung von Natrium:

$$\begin{matrix}(C_2H_5)_3SnJ \\ (C_2H_5)_3SnJ\end{matrix} + Na_2 = 2\,NaJ + \begin{matrix}(C_2H_5)_3Sn \\ | \\ (C_2H_5)_3Sn\end{matrix}$$

— ein Vorgang, welcher ganz ähnlich der Abscheidung des Kakodyls aus seinen Verbindungen ist (s. S. 269). Es ist eine penetrant riechende Flüssigkeit, welche bei etwa 270° siedet und bei 0° das spec. Gew. 1·412 besitzt; die Moleculargrösse ist durch Bestimmung der Dampfdichte festgestellt. Schon die Einwirkung des Jods löst die Bindung zwischen den beiden Zinnatomen:

$$(C_2H_5)_3{\equiv}Sn{-}Sn{\equiv}(C_2H_5)_3 + J_2 = 2(C_2H_5)_3SnJ.$$

Zinndiäthyl-Verbindungen. Das Jodid $(C_2H_5)_2SnJ_2$ krystallisirt in farblosen Prismen, ist geruchlos, in kaltem Wasser wenig, in heissem erheblich löslich, schmilzt bei 44·5° und siedet bei 245°. Das Oxyd $(C_2H_5)_2SnO$ entsteht daraus durch Zersetzung mit Ammoniak, stellt eine weisse amorphe Masse dar, ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Säuren unter Bildung krystallisirbarer Salze auf. Das Chlorid $(C_2H_5)_2SnCl_2$ bildet farblose Krystalle, siedet bei 220° und ist in Wasser ziemlich löslich. — Taucht man in die Lösung eines Zinndiäthyl-Salzes Zinkstreifen, so scheidet sich ein dickes, schweres, gelbliches Oel ab; diese Substanz besitzt die Zusammensetzung des freien Zinndiäthyls $Sn(C_2H_5)_2$, doch ist ihre Moleculargrösse nicht bestimmt. Beim Erhitzen auf etwa 150° zersetzt sie sich in metallisches Zinn und Zinntetraäthyl; an der Luft zieht sie rasch Sauerstoff an und verwandelt sich in das Oxyd $(C_2H_5)_2SnO$. Mit den Halogenen verbindet sie sich augenblicklich unter Bildung der entsprechenden Salze $(C_2H_5)_2SnCl_2$, $(C_2H_5)_2SnBr_2$ oder $(C_2H_5)_2SnJ_2$.

Ueber Propyl-, Butyl- und Amyl-Verbindungen des Zinn's liegen Untersuchungen von CAHOURS [1], CAHOURS u. DEMARÇAY [2] und GRIMM [3] vor.

---

[1] Compt. rend. **76**, 135. — J. pr. [2] **8**, 396.

[2] Compt. rend. **88**, 1112; **89**, 68. [3] Ann. **92**, 384.

Siebentes Kapitel.

Die Verbindungen der Alkylreste mit den Metallen.

(Verbindungen der Alkalimetalle, der Metalle aus der Magnesium- und der Aluminiumgruppe und des Bleis.)

Auch eine grössere Zahl der Metalle vermag mit den Alkylresten zu Verbindungen zusammenzutreten. Es ist bereits bemerkt worden (S. 277), dass die Fähigkeit zur Bildung solcher „metallorganischer“ Verbindungen in einem gewissen Zusammenhang mit der Stellung der Metalle im periodischen System steht.

Der Entdecker der „Organometalle“ ist FRANKLAND; ihm verdankt man auch in erster Reihe ihre eingehende Untersuchung, welcher sich erhebliche Schwierigkeiten in der Selbstentzündlichkeit einiger, in der giftigen Wirkung anderer Verbindungen dieser Gruppe entgegenstellten. Allein nicht nur für die Kenntniss dieser Gruppe bieten die Abhandlungen[1], in denen FRANKLAND die Resultate seiner Forschungen mittheilte, ein Interesse. In ihnen ist zum ersten Mal der Gedanke vollkommen deutlich ausgesprochen, dass den einzelnen Elementen eine bestimmte Sättigungscapacität zukommt. Der Grundsatz der heute geltenden Valenzlehre war damit aufgestellt, und eine bedeutungsvolle Umwandlung der theoretisch chemischen Anschauungen eingeleitet.

Bei der Besprechung jener Verbindungen, welche die Elemente der Stickstoff- und Siliciumgruppe mit den Alkylresten eingehen, zeigte es sich bereits, dass diese Reste an den Atomen der dem metallischen Charakter zuneigenden Elemente (wie Wismuth und Zinn) weit weniger fest haften, als an den Atomen der Elemente von ausgeprägt elektronegativer Natur (vgl. S. 273 und 278). Es lässt sich hiernach schon voraussehen, dass in den Alkylverbindungen der stark elektropositiven Metalle die Bindung eine noch losere sein wird. Diese Erwartung wird durchaus bestätigt; bei den Alkylabkömmlingen mancher Metalle, wie z. B. der Zinkverbindungen, bewirkt schon die Einwirkung des Wassers eine Zersetzung unter Abspaltung des Kohlenwasserstoffrestes:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2C_2H_6.$$

Andere, wie z. B. die Quecksilberverbindungen, sind zwar gegen Wasser noch beständig, aber auch sie gehen mit der grössten Leichtigkeit Umsetzungen ein, bei welchen sich der Kohlenwasserstoffrest von dem Metallatom trennt. Diese Beweglichkeit der Alkylreste bedingt eine ausserordentliche Reactionsfähigkeit der metallorganischen Verbindungen; wir besitzen in ihnen die wirksamsten Vermittler zur Uebertragung von Kohlenwasserstoffresten.

---

[1] Ann. **85**, 329; **95**, 28.

Namentlich die Zinkalkyle leisten durch die Leichtigkeit, mit welcher sie ihre Alkylreste in die Molecüle der mit ihnen in Wechselwirkung gebrachten Verbindungen wandern lassen, für die Synthese organischer Verbindungen die werthvollsten Dienste (vgl. z. B. S. 124, 126, 145 bis 147, 161).

Dass solche Verbindungen, welche an ein Metallatom zugleich Alkylreste und Hydroxylgruppen gekettet enthalten, wie z. B.

$$C_2H_5—Hg—OH,$$

an Basicität den Hydroxyden der betreffenden Metalle weit überlegen sind und alkaliähnlichen Charakter zeigen, kann kaum mehr befremden; geht doch selbst der durchaus elektronegative Schwefel durch eine entsprechende Befriedigung seiner Valenzen, wie sie in den Sulfinhydroxyden

$$(C_2H_5)_3\equiv S—OH$$

stattfindet, in eine Basis von der Stärke des Aetzkalis über.

Ein erhebliches Interesse bieten diejenigen Verbindungen, welche durch ausschliessliche Sättigung der Valenzen eines Metallatoms mit einwerthigen Alkylresten zu Stande kommen, wie z. B. $Hg(C_2H_5)_2$, auch in theoretischer Beziehung. Da sie unter allen Verbindungen der Metalle die flüchtigsten sind, ist bei ihnen die Moleculargewichtsbestimmung durch Dampfdichtemessung schon bei verhältnissmässig niederen Temperaturen ausführbar. Die Durchführung dieser Bestimmung giebt nun sofort ein Urtheil über die Valenz der betreffenden Metalle; denn diese Verbindungen enthalten in ihrem Molecül neben dem Metallatom nur die einwerthigen Alkylreste; und die Zahl der einwerthigen Gruppen, welche ein Elementaratom zu binden vermag, ist ja das Mass für die Valenz desselben. Die Bedeutung der Organometalle für die Valenzbestimmung wird freilich in manchen Fällen durch den Umstand erheblich beeinträchtigt, dass die Dämpfe dieser Verbindungen oft schon bald oberhalb des Siedepunktes eine tiefgreifende Zersetzung erleiden (vgl. die Aluminiumverbindungen, S. 288) und infolgedessen einer genauen Dichtebestimmung zum Theil nicht zugänglich sind. In anderen Fällen aber haben sich die Organometalle als Mittel zur Valenzbestimmung vortrefflich bewährt; so konnte z. B. die Fähigkeit des Bleis, vierwerthig aufzutreten, durch die Dampfdichtebestimmung des Bleitetramethyls sicher begründet werden.

1. Verbindungen der Alkalimetalle[1].

Die Isolirung von Alkylverbindungen des Natriums und Kaliums ist zwar nicht gelungen, doch besitzt man sehr bestimmte Anzeichen ihrer Existenz. Natrium und Kalium lösen sich in Zinkalkylen unter Abscheidung der äquivalenten Menge Zink auf. In diesen Lösungen

[1] Wanklyn, Ann. **107**, 125; **108**, 67; **111**, 234; **140**, 211. Zeitschr. Chem. **1866**, 253.

scheinen neben unverändertem Zinkalkyl die Alkylverbindungen der Alkalimetalle zu bestehen. Sie zeigen einige eigenthümliche Reactionen. So absorbiren sie Kohlensäure unter Bildung von Alkalisalzen der Fettsäuren

$$CH_3 \cdot Na + CO_2 = CH_3 \cdot CO_2Na.$$

Aus der Lösung von Natrium in Zinkäthyl scheiden sich Krystalle von der Zusammensetzung $NaC_2H_5 + Zn(C_2H_5)_2$ ab, welche bei 27° schmelzen und sich schon bei wenig stärkerem Erwärmen unter Zurücklassung von Zink und Natrium zersetzen.

2. Verbindungen mit den Metallen der Magnesiumgruppe.

A. Verbindungen des Berylliums[1].

Alkylverbindungen des Berylliums sind durch Einwirkung von metallischem Beryllium auf Quecksilberalkyle erhalten worden. Sie werden von Wasser augenblicklich zersetzt:

$$Be(C_2H_5)_2 + 2H_2O = Be(OH)_2 + C_2H_6.$$

Berylliumäthyl $Be(C_2H_5)_2$ siedet bei 185—188°, raucht heftig an der Luft und entzündet sich bei wenig erhöhter Temperatur. Berylliumpropyl $Be(C_3H_7)_2$ siedet bei 244—246°.

B. Verbindungen des Magnesiums[2].

Die Alkylverbindungen des Magnesiums sind nicht näher untersucht. Man erhält die Methyl- und Aethylverbindung ($Mg(CH_3)_2$ und $Mg(C_2H_5)_2$) unter lebhafter Reaction bei der Einwirkung von Magnesiumfeile auf die entsprechenden Jodalkyle. Es sind sehr flüchtige, stark riechende Flüssigkeiten, welche sich an der Luft entzünden und Wasser sofort unter Abscheidung von Magnesia zersetzen.

C. Verbindungen des Zinks.

Bildungsweisen. Die Alkylverbindungen des Zinks werden durch die Einwirkung der Jodalkyle auf Zinkfeile erhalten. Die Reaction geht schon beim Erwärmen unter gewöhnlichem Druck vor sich, wenn das Zink angeätzt ist[3]; noch rascher verläuft sie, wenn man die anzuwendenden Zinkfeilspähne vorher mit $^1/_9$ ihres Gewichts an Kupferpulver (durch Reduction von Kupferoxyd mit Wasserstoff gewonnen) unter Erwärmen gemischt hat[4]. Auch Zusatz von etwas Zinknatrium[5], von etwas fertigem Zinkäthyl[6] oder von Natriumamalgam und einigen Tropfen Essigäther[7] wirkt befördernd. Beim Erhitzen des Gemisches im Wasserbade am Rückflusskühler bildet sich zunächst ein Alkylzinkjodid, wie z. B. $(C_2H_5)ZnJ$; wird nun das Reactionsprodukt destillirt, so zer-

[1] Cahours, Compt. rend. **76**, 1383.
[2] Hallwachs u. Schafarik, Ann. **109**, 206. — Cahours, Ann. **114**, 240.
[3] Pebal, Ann. **118**, 22; **121**, 105.
[4] Gladstone u. Tribe, Journ. Soc. **35**, 569.
[5] Beilstein u. Alexejeff, Bull. **2**, 51. — Rieth u. Beilstein, Ann. **123**, 245; **126**, 248.
[6] Rathke, Ann. **152**, 220. [7] Ladenburg, Ann. **173**, 147.

setzt es sich unter der Einwirkung der höheren Temperatur in Jodzink und die Dialkylverbindung des Zinks:

$$2Zn\begin{cases}C_2H_5\\J\end{cases} = Zn\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} + ZnJ_2.$$

Die Zinkalkyle bilden sich ferner durch Erhitzen der Quecksilberalkyle mit gekörntem Zink in geschlossenen Röhren auf etwa 130°, z. B.:

$$Hg(C_3H_7)_2 + Zn = Zn(C_3H_7)_2 + Hg.$$

Diese Methode eignet sich namentlich für die Gewinnung der höheren Homologen von der Propylreihe aufwärts[1].

Darstellung von Zinkäthyl: In einem mit Rückflusskühler verbundenen, vorher mit Kohlensäure gefüllten Kolben werden 100 g feine Zinkfeile mit 100 g Jodäthyl unter Zusatz einer kleinen Menge fertigen Zinkäthyls zusammengebracht; vom oberen Ende des Kühlers geht ein Gasleitungsrohr ab, welches, um die Luft abzuschliessen, unter Quecksilber taucht. Man erhitzt nun im Wasserbade zum mässigen Sieden. Die Reaction tritt ein und macht sich durch die Entwickelung von brennbaren Gasen bemerkbar; sie ist nach einigen Stunden beendet. Dann wird die Reactionsmasse aus dem Oelbade in einem trockenen Kohlensäurestrom abdestillirt. Das überdestillirte Zinkäthyl wird durch Rectificiren in einer Kohlensäure-Atmosphäre[2] gereinigt.

Bei allen mit Zinkalkylen vorzunehmenden Manipulationen muss man, um Entzündungen zu verhüten, den Luftzutritt verhindern. Alle Gefässe sind daher mit Kohlensäure zu füllen. Das Umgiessen von einem Gefäss in ein anderes bewerkstelligt man, während ein Gehülfe in verticaler Richtung einen Gummischlauch hält, durch welchen aus einem Kohlensäureentwickelungsapparat ein kräftiger Gasstrom gesandt wird, am unteren Ende dieses Schlauchs, so dass die überzufüllende Flüssigkeit stets von dem Kohlensäurestrom getroffen wird.

Eigenschaften und Verhalten. Die Zinkalkyle sind farblose Flüssigkeiten, welche sich an der Luft sofort entzünden und einen widrigen Geruch besitzen. Die folgende Tabelle enthält die physikalischen Constanten der bisher dargestellten Glieder:

Tabelle Nr. 12.

	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
Zinkmethyl[3]	46°	1·386 (10·5°)
Zinkäthyl[4]	118°	1·182 (18°)
Zinkpropyl[5]	140—150°	—
Zinkisobutyl[6]	165—167°	—
Zinkisoamyl[3]	220°	1·022

[1] Frankland u. Duppa, Ann. **130**, 118. — Cahours, Compt. rend. **76**, 751. — Marquardt, Ber. **21**, 2037.

[2] Vgl. hierzu Kaulfuss, Ber. **20**, 3104.

[3] Frankland u. Duppa, Ann. **130**, 119. [4] Frankland, Ann. **95**, 39.

[5] Cahours, Compt. rend. **76**, 351. — Schtscherbakow, Ber. **14**, 1710. — Pape, Ber. **14**, 1878.

[6] Cahours, Compt. rend. **77**, 1406. — Gazzarolli u. Popper, Ann. **223**, 168.

Auf ihre ausserordentliche Reactionsfähigkeit ist schon hingewiesen worden (s. S. 282). Von Wasser werden sie sofort unter Bildung von Zinkhydroxyd und Entwickelung von Grenzkohlenwasserstoffen zersetzt:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2C_2H_6.$$

— In Berührung mit Chlor entzünden sich die Zinkalkyle; ebenso wirken Brom und Jod mit der grössten Heftigkeit; mässigt man die Reaction durch Anwendung stark abgekühlter ätherischer Lösungen, so verläuft sie nach der Gleichung:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2J_2 = ZnJ_2 + 2C_2H_5J.$$

Bei langsamem Luftzutritt[1] zu den Lösungen der Zinkalkyle in indifferenten Lösungsmitteln scheiden sich weisse Niederschläge ab; der aus Zinkmethyl entstehende Niederschlag besteht nach Butterow[2] hauptsächlich aus der Verbindung $CH_3 \cdot Zn(O \cdot CH_3)$ und wird von Wasser in Zinkhydroxyd, Methan und Methylalkohol zersetzt:

$$Zn\begin{cases}CH_3\\O \cdot CH_3\end{cases} + 2H_2O = Zn(OH)_2 + CH_4 + CH_3 \cdot OH.$$

An dem Oxydationsprodukt des Zinkäthyls[3] wurde indess neuerdings ein durchaus abweichendes Verhalten beobachtet; es liefert bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure kein Aethan; dagegen scheidet es aus angesäuerter Jodkaliumlösung bei Luftabschluss reichlich Jod aus. Dies Verhalten wird besser durch die Constitutionsformel $\begin{matrix}O-Zn-C_2H_5\\|\\O-C_2H_5\end{matrix}$ interpretirt, welche auch die explosiven Eigenschaften der Verbindung erklärt; die Zersetzung durch Wasser könnte nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}O-Zn\cdot C_2H_5\\|\\O-C_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}OH\\|\\H\end{matrix} = ZnO + 2C_2H_5OH$$

verlaufen.

Schwefel wirkt bei mässigem Erwärmen auf eine ätherische Lösung von Zinkäthyl lebhaft ein; es bildet sich ein weisser flockiger Niederschlag, den Frankland für Zinkmercaptid $Zn(S \cdot C_2H_5)_2$ (?) hält.

Ueber die durch Einwirkung von Stickoxyd auf die Zinkalkyle entstehenden **Dinitroalkylsäuren** vgl. S. 239.

D. Verbindungen des Cadmiums.

Das **Cadmiumäthyl**[4] $Cd(C_2H_5)_2$ ist in analoger Weise, wie das Zinkäthyl, durch Erhitzen von Cadmium mit Jodäthyl, aber nur in unreinem Zustand erhalten worden.

E. Verbindungen des Quecksilbers.

Entstehungsweisen. Die Jodalkyle reagiren auf metallisches Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur; es entstehen Quecksilber-

---

[1] Frankland, Ann. **95**, 42. [2] Ztschr. Chem. **1864**, 402.
[3] R. Demuth u. V. Meyer, Ber. **23**, 394.
[4] Wanklyn, Jb. **1856**, 553.

alkyljodide[1], wie $CH_3 \cdot HgJ$. Aus diesen kann man die Dialkylverbindungen, wie $Hg(CH_3)_2$, durch Destillation mit Cyankalium:

$$2HgJ(CH_3) + 2KCy = Hg(CH_3)_2 + 2KJ + Cy_2 + Hg$$

oder besser durch Einwirkung von Zinkalkylen:

$$2C_2H_5 \cdot Hg\,J + Zn\,(C_2H_5)_2 = 2C_2H_5 \cdot Hg \cdot C_2H_5 + ZnJ_2$$

gewinnen[2]. Man sollte erwarten, unter Benutzung letzterer Reaction auch zu gemischten Alkylverbindungen gelangen zu können, z. B.:

$$2C_2H_5 \cdot Hg \cdot J + Zn(CH_3)_2 = 2C_2H_5 \cdot Hg \cdot CH_3 + ZnJ_2.$$

Allein die Isolirung solcher Verbindungen mit zwei verschiedenen Alkylresten ist nicht geglückt; sie scheinen sich bei der Destillation in ein Gemenge von zwei Verbindungen mit gleichartigen Resten umzuwandeln[3]:

$$2CH_3 \cdot Hg \cdot C_2H_5 = Hg(CH_3)_2 + Hg(C_2H_5)_2.$$

Auch die Chloratome des Quecksilberchlorids können durch Einwirkung von Zinkalkylen gegen Alkylreste ausgetauscht werden; je nach den zur Wirkung kommenden Mengen kann sich der Austausch auf ein Chloratom oder auf beide erstrecken[2,3]:

$$2HgCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = 2HgCl(C_2H_5) + ZnCl_2;$$
$$HgCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = Hg(C_2H_5)_2 + ZnCl_2.$$

Am leichtesten erhält man die Dialkylverbindungen des Quecksilbers durch die Einwirkung von Jodalkylen auf flüssiges Natriumamalgam (1 Theil Na auf 500 Theile Hg) bei Gegenwart einer geringen Menge Essigäther[4]; die Ursache des befördernden Einflusses, welchen die Gegenwart von Essigäther auf die Reaction ausübt, ist nicht aufgeklärt.

Allgemeine Charakteristik. Die Quecksilberalkyle sind farblose, in Wasser nicht lösliche Flüssigkeiten, welche im Gegensatz zu den Zinkalkylen an der Luft beständig sind. Sie besitzen nur schwachen Geruch, sind aber gefährliche Gifte; das längere Einathmen ihrer Dämpfe hat furchtbare Wirkungen im Gefolge; besondere Vorsicht erheischt das Arbeiten mit dem leicht flüchtigen Quecksilbermethyl.

Wie die Zinkalkyle sind auch die Quecksilberalkyle leicht zum Austausch ihrer Alkylgruppen geneigt; aber ihre Wirkung ist weit weniger energisch; während z. B. das Phosphortrichlorid unter der Einwirkung des Zinkäthyls alle drei Chloratome gegen Aethylgruppen auswechselt, bleibt die Wirkung des Quecksilberäthyls nach dem Ersatz des ersten Chloratoms stehen (vgl. S. 261—262):

$$2PCl_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2P(C_2H_5)_3 + 3ZnCl_2;$$
$$PCl_3 + Hg(C_2H_5)_2 = PCl_2(C_2H_5) + HgCl(C_2H_5).$$

Bei vielen Synthesen, für welche die Zinkalkyle zu heftig wirken, leisten daher die Quecksilberalkyle vortreffliche Dienste.

---

[1] FRANKLAND, Ann. **85**, 361. — STRECKER, Ann. **92**, 75.
[2] BUCKTON, Ann. **108**, 103; **109**, 218. [3] FRANKLAND, Ann. **111**, 57.
[4] FRANKLAND u. DUPPA, Ann. **130**, 104. — CHAPMAN, Ztschr. Chem. **1866**, 376.

Von Wasser werden die Quecksilberalkyle nicht zersetzt. Auch verdünnte Säuren wirken nur wenig ein, concentrirte Säuren aber lösen in der Wärme eine Alkylgruppe unter Ersatz durch den Säurerest ab:

$$Hg(C_2H_5)_2 + HCl = Hg(C_2H_5)Cl + C_2H_6.$$
$$2Hg(C_2H_5)_2 + H_2SO_4 = [Hg(C_2H_5)]_2SO_4 + 2C_2H_6.$$

Selbst Essigsäure wirkt in analoger Weise ein[1]:

$$Hg(CH_3)_2 + C_2H_4O_2 = Hg(CH_3)\cdot C_2H_3O_2 + CH_4.$$

Die Einwirkung von Chlor steigert sich bei einigen Quecksilberalkylen bis zur Entzündung; die gemässigte Einwirkung von Brom oder Jod verläuft im Sinne der Gleichung:

$$Hg(C_2H_5)_2 + J_2 = Hg(C_2H_5)J + C_2H_5J.$$

Die in diesen Reactionen durch Abspaltung einer Alkylgruppe entstehenden Verbindungen — meist gut krystallisirbare Substanzen — sind als salzartige Abkömmlinge von Basen zu betrachten, welche an ein Quecksilberatom eine Alkylgruppe und eine Hydroxylgruppe gekettet enthalten, wie z. B. C_2H_5—Hg—OH. Man erhält diese Basen aus den Halogenverbindungen durch Schütteln mit feuchtem Silberoxyd. Sie sind in Wasser leicht löslich und reagiren stark alkalisch; ihre Lösung fühlt sich schlüpfrig an und fällt die Lösungen der Salze der Schwermetalle. Sie entstehen auch bei der Behandlung der Quecksilberalkyle mit Kaliumpermanganat[2], indem ein Alkylrest aboxydirt und durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird, während der zweite Alkylrest unverändert am Quecksilberatom haften bleibt.

Einzelne Glieder:

Quecksilbermethyl[3] $Hg(CH_3)_2$ siedet bei 93—96° und besitzt das spec. Gew. 3·069. — Quecksilbermethyljodid $CH_3\cdot HgJ$ krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Blättchen und ist in Wasser unlöslich; bei 143° schmilzt es und sublimirt zugleich. — Das Nitrat $CH_3\cdot Hg\cdot O\cdot NO_2$ ist in Wasser leicht, das Acetat $CH_3\cdot Hg\cdot O\cdot C_2H_3O$ (Schmelzpunkt 142—143°) kaum löslich.

Quecksilberäthyl[4] $Hg(C_2H_5)_2$ siedet bei 158—160° und besitzt das spec. Gew. 2·444. — Quecksilberäthylchlorid $C_2H_5\cdot HgCl$ bildet silberglänzende Blättchen, ist in Wasser kaum löslich und sublimirt schon bei 40°, ohne vorher zu schmelzen.

Von den höheren Homologen[5] sind Glieder der Propyl-, Butyl-, Amyl- und Octyl-Reihe untersucht worden. Von der 5. Reihe an aufwärts sind die Quecksilberalkyle nicht mehr unzersetzt flüchtig.

---

[1] Otto, Ztschr. Chem. **1870**, 25.

[2] Seidel, J. pr. [2] **29**, 134.

[3] Frankland, Ann. **85**, 361. — Buckton, Ann. **108**, 103. — Strecker, Ann. **92**, 79. — Otto, Ztschr. Chem. **1870**, 25.

[4] Buckton, Ann. **109**, 218; **112**, 220. — Strecker, Ann. **92**, 75. — Dünhaupt, Ann. **92**, 379.

[5] Cahours, Compt. rend. **76**, 134, 748; **77**, 1405. — Frankland u. Duppa, Ann. **130**, 110. — Eichler, Ber. **12**, 1879.

3. Verbindungen mit den Metallen der Aluminiumgruppe.

A. Verbindungen des Aluminiums[1].

Bei längerer Digestion von Aluminium mit Jodäthyl in der Wärme erhält man eine unzersetzt siedende Doppelverbindung von Jodaluminium mit Aluminiumäthyl, aus welcher durch Einwirkung von Zinkäthyl das Aluminiumäthyl entsteht. Bequemer gewinnt man die Alkylverbindungen des Aluminiums durch Erhitzen der Quecksilberalkyle mit Aluminiumschnitzeln auf 100—130°:

$$3\,Hg(C_2H_5)_2 + 2\,Al = 3\,Hg + 2\,Al(C_2H_5)_3.$$

Die Aluminiumalkyle sind farblose Flüssigkeiten. In Berührung mit Luft entflammen die Methyl- und Aethylverbindungen; die homologen Verbindungen rauchen an der Luft, ohne sich aber bei gewöhnlicher Temperatur zu entzünden. Von Wasser werden sie sofort mit grösster Heftigkeit unter Abscheidung von Thonerde zersetzt.

Bei der Discussion über die Valenz des Aluminiums hat man der Frage, ob die Moleculargrösse dieser Verbindungen der Formel Al_2R_6 oder AlR_3 entspricht, lebhaftes Interesse zugewandt. Ihre Entscheidung durch Bestimmung der Dampfdichte stösst indess auf Schwierigkeiten, da der Dampf dieser Verbindungen schon bald oberhalb des Siedepunktes Zersetzung erleidet. Es ist daher nicht gelungen, für die Molecularformel AlR_3 und damit für die Dreiwerthigkeit des Aluminiums auf diesem Wege einen entscheidenden Beweis zu erbringen. Wohl aber konnte durch die am Aluminiummethyl angestellten Dampfdichtemessungen die Formel Al_2R_6 als unzutreffend erwiesen werden; denn schon bei einer den Siedepunkt des Aluminiummethyls nur um 10° übersteigenden Temperatur zeigt der Dampf dieser Verbindung eine kleinere Dichte, als der Formel $Al_2(CH_3)_6$ entsprechen würde.

Ein endgültiger Beweis, dass das Aluminium organische Verbindungen von der Formel AlR_3 bildet, wurde dann durch die Dampfdichtebestimmung des Aluminium-Acetylacetons (vgl. Acetylaceton) erbracht.

Aluminiummethyl $Al(CH_3)_3$ siedet bei 127—129° und erstarrt wenige Grade über 0° zu prachtvollen grossen Tafeln. Aluminiumäthyl $Al(C_2H_5)_3$ siedet bei 195—200° und erstarrt nicht bei —18°.

B. Verbindungen des Thalliums[2].

Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf eine ätherische Lösung von Thalliumtrichlorid entsteht Thalliumdiäthylchlorid $Tl(C_2H_5)_2Cl$, eine in seideglänzenden Schuppen krystallisirende, in heissem Wasser und Alkohol lösliche Substanz, welche bei plötzlichem Erhitzen verpufft. Durch Umsetzung mit Silbersalzen erhält man daraus andere Salze wie $Tl(C_2H_5)_2J$, $Tl(C_2H_5)_2NO_3$ etc. Die diesen Verbindungen zu Grunde liegende Base $Tl(C_2H_5)_2 \cdot OH$ lässt sich nicht aus dem Chlorür durch Einwirkung von Silberoxyd, wohl aber aus dem Sulfat durch Behandlung mit Bariumhydroxyd gewinnen; sie reagirt stark alkalisch, absorbirt aber nicht Kohlensäure. — Versuche zur Darstellung eines Thalliumtriäthyls $Tl(C_2H_5)_3$ sind resultatlos verlaufen.

---

[1] Buckton u. Odling, Ann. Suppl. **4**, 109. — Hallwachs u. Schafarik, Ann. **109**, 207. — Cahours, Ann. **114**, 242; Compt. rend. **76**, 135, 752; **77**, 1406. — Louise u. Roux, Compt. rend. **106**, 73, 602; **107**, 600. — F. Quincke, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 164.

[2] Hartwig, Ann. **176**, 257. — Hansen, Ber. **3**, 9.

4. Verbindungen des Bleis [1].

Während unter den anorganischen Verbindungen des Bleis diejenigen die beständigsten sind, welche das Metall im Zustand der Zweiwerthigkeit enthalten, fungirt dieses Element in allen seinen Alkylverbindungen vierwerthig. Zwei Wege sind zur Gewinnung von Bleialkylderivaten eingeschlagen worden. Der eine besteht in der Einwirkung von Jodalkylen auf Bleinatrium und führt zu verschiedenen Ergebnissen je nach dem Natriumgehalt der angewandten Legirung; lässt man z. B. Jodäthyl auf eine Legirung von 1 Th. Natrium mit 3 Th. Blei wirken, so erhält man das Bleitriäthyl, welchem wohl — analog der entsprechenden Zinnverbindung — die freilich noch nicht durch eine Moleculargewichtsbestimmung gestützte Formel: $Pb_2(C_2H_5)_6 = (C_2H_5)_3Pb—Pb(C_2H_5)_3$ zu geben ist; dagegen entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine aus 1 Th. Natrium und 5 Th. Blei bestehende Legirung eine Tetraalkylverbindung, das Bleitetramethyl $Pb(CH_3)_4$, dessen Formel durch die Dampfdichtebestimmung begründet worden ist. Der zweite Weg besteht in der Einwirkung von Zinkalkylen auf Chlorblei; er führt im Sinne der Gleichung:

$$2\,PbCl_2 + 4\,Zn(C_2H_5)_2 = 4\,Zn\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown C_2H_5\end{matrix} + Pb + Pb(C_2H_5)_4$$

unter Abscheidung von metallischem Blei zu den Tetraalkylverbindungen; der Vorgang entspricht durchaus der Bildung der Zinntetraalkylderivate aus Zinnchlorür (s. S. 279), wie überhaupt zwischen den Alkylverbindungen des Zinns und Bleis eine weitgehende Aehnlichkeit besteht.

Die so erhaltenen Alkylderivate des Bleis sind farblose Flüssigkeiten von eigenthümlichem Geruch, welche von Wasser nicht zersetzt werden und darin unlöslich sind. Durch Einwirkung der Halogene oder der concentrirten Säuren werden sie in salzartige Verbindungen übergeführt, welche sich von einem einwerthigen Bleitrialkylradical, wie z. B. $—Pb(C_2H_5)_3$, ableiten:

$$Pb(CH_3)_4 + J_2 = CH_3J + Pb(CH_3)_3J;$$
$$Pb(C_2H_5)_4 + HCl = C_2H_6 + Pb(C_2H_5)_3Cl;$$
$$Pb_2(C_2H_5)_6 + Cl_2 = 2\,Pb(C_2H_5)_3Cl.$$

Die diesen Salzen entsprechenden Hydroxyde, wie $Pb(CH_3)_3\cdot OH$ besitzen stark alkalische Reaction und charakteristischen Geruch.

Methylverbindungen. Bleitetramethyl $Pb(CH_3)_4$ siedet bei 110°, besitzt bei 0° das spec. Gew. 2·034 und riecht schwach nach Himbeeren. Das Jodid $Pb(CH_3)_3J$ bildet lange farblose Nadeln, ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich und riecht stechend. Durch Destillation mit Kali erhält man daraus das Hydroxyd $Pb(CH_3)_3\cdot OH$ als ein nach Senf riechendes Oel, welches zu prismatischen Nadeln erstarrt.

[1] Löwig, Ann. **88**, 318. — Klippel, J. pr. **81**, 287. — Buckton, Ann. **109**, 222; **112**, 226. — Cahours, Ann. **122**, 65. — Butlerow, Ztschr. Chem. **1863**, 498. — Frankland u. Lawrance, Journ. Soc. **35**, 244.

Aethylverbindungen. Bleitriäthyl $Pb_2(C_2H_5)_6$ siedet nicht unzersetzt, besitzt bei 10° das spec. Gew. 1·471, scheidet aus Silberlösung Silber aus und absorbirt an der Luft Sauerstoff und Kohlensäure, um das Carbonat $[Pb(C_2H_5)_3]_2CO_3$ zu bilden. Bleitetraäthyl $Pb(C_2H_5)_4$ siedet nur unter vermindertem Druck ohne Zersetzung, kann indess mit Wasserdampf destillirt werden und besitzt das spec. Gew. 1·62.

Achtes Kapitel.

Uebergang zu den Carbonsäuren, Aldehyden und Ketonen. Die Alkylcyanide oder Nitrile der Fettsäuren.

In den vorhergehenden Kapiteln sind im Anschluss an die Alkohole der Grenzreihe diejenigen Verbindungen behandelt worden, welche die Radicale jener Alkohole — die Alkylreste — noch unverändert und in Bindung mit den verschiedenen Elementen enthalten. Die Reihe der einwerthigen Abkömmlinge der Grenzkohlenwasserstoffe wäre damit erschöpft bis auf zwei später zu besprechende Gruppen von Verbindungen, welche durch Einführung der Alkylreste in Cyanverbindungen und in die Molecüle des hypothetischen Kohlensäurehydrats $CO(OH)_2$ oder seiner Amide, $CO\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$ und $CO\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$, entstehen.

Es giebt nun noch einige grosse und wichtige Verbindungsklassen, welche als einwerthige Abkömmlinge der Grenzkohlenwasserstoffe angesehen werden können, wenn sie freilich auch eine andere Auffassungsweise zulassen. Es sind dies die gesättigten einbasischen **Carbonsäuren**, deren Molecüle durch Zusammentritt der einwerthigen Carboxylgruppe —CO·OH mit einem Alkylrest entstehen:

$$CH_3—CO·OH$$
$$C_2H_5—CO·OH$$
$$C_3H_7—CO·OH \text{ etc.,}$$

ferner die **Aldehyde**, welche durch die Vereinigung eines Alkylrests mit der einwerthigen Gruppe —COH charakterisirt sind:

$$CH_3—COH$$
$$C_2H_5—COH \text{ etc.,}$$

und endlich die **Ketone**, deren typisches Constitutionsmerkmal in der an zwei einwerthige Kohlenwasserstoffreste gebundenen zweiwerthigen Gruppe —CO— gegeben ist:

$$CH_3—CO—CH_3$$
$$C_2H_5—CO—C_2H_5 \text{ etc.}$$

Bezieht man diese Verbindungen auf die Kohlenwasserstoffe von **gleicher** Kohlenstoffzahl, so erscheinen sie als mehrwerthige Verbin-

dungen. Die Essigsäure $CH_3 \cdot CO_2H$ z. B. — als ein Derivat des Aethans angesehen — ist eine dreiwerthige Verbindung, denn es bedarf der Substitution dreier Wasserstoffatome, um vom Aethan zur Essigsäure zu gelangen:

$$\underset{\text{Aethan}}{CH_3 \cdot CH_3} \longrightarrow \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3-C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}} .$$

Ebenso ist der Acetaldehyd $CH_3 \cdot COH$ ein zweiwerthiges Derivat des Aethans, das Aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ ein zweiwerthiges Derivat des Propans.

Leitet man aber diese Verbindungen von denjenigen Kohlenwasserstoffen ab, deren Reste sie in Verbindung mit den ihr charakteristisches Verhalten bedingenden Gruppen $-CO_2H$, $-COH$ und $=CO$ enthalten, so erscheinen sie als einwerthige Substitutionsprodukte. Aus dem Methan entsteht die Essigsäure, wenn ein Wasserstoffatom durch die Carboxylgruppe vertreten wird:

$$CH_4 \longrightarrow CH_3 \cdot CO_2H,$$

der Acetaldehyd gleichfalls noch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Gruppe $-COH$:

$$CH_4 \longrightarrow CH_3 \cdot COH.$$

Auch das Aceton kann als einwerthiges Methanderivat aufgefasst werden; es steht zum Methan in ähnlichen Beziehungen, wie der Dimethyläther ($CH_3 \cdot O \cdot CH_3$) oder das Dimethylsulfon ($CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_3$); eine zweiwerthige Gruppe —CO— vertritt in zwei Molecülen Methan je ein Wasserstoffatom:

$$\begin{matrix} CH_4 \\ CH_4 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \diagdown \\ CH_3 \diagup \end{matrix} CO.$$

Die Einreihung der genannten Verbindungsklassen unter die einwerthigen Abkömmlinge der Kohlenwasserstoffe verdient aus zwei Gründen den Vorzug. Sie trägt dem Umstand Rechnung, dass die für das chemische Verhalten massgebenden Gruppen nur je einmal im Molecül der betreffenden Verbindungen vorkommen. Ferner tritt von diesem Gesichtspunkte aus die Bedeutung einiger wichtiger genetischer Beziehungen besser hervor, welche jene Körpergruppen mit den Alkoholen der Grenzreihe verknüpfen.

Aus einem Alkohol lässt sich nämlich die den gleichen Alkylrest enthaltende Säure, der entsprechende Aldehyd und das Keton durch eine Folge von einfachen Reactionen erzeugen. Ersetzt man die Hydroxylgruppe durch Halogen und tauscht dann das Halogenatom des Halogenalkyls durch doppelte Umsetzung mit Cyankalium gegen die Cyangruppe aus, z. B.:

$$CH_3 \cdot OH \longrightarrow CH_3 \cdot J \longrightarrow CH_3 \cdot CN,$$

so gelangt man zu den als „Alkylcyanide“ oder „Nitrile“ bezeichneten Verbindungen, welche unter der Einwirkung von Säuren oder Alkalien

leicht ihren Stickstoffgehalt als Ammoniak abgeben, indem dabei die Cyangruppe —CN in die Carboxylgruppe —CO_2H übergeht:

$$CH_3 \cdot C \equiv N + 2H_2O = CH_3 \cdot C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix} + NH_3.$$

Aus dem Methylalkohol ist so die Methylcarbonsäure (Essigsäure) entstanden. Aus letzterer bildet sich der eine Methylgruppe enthaltende Aldehyd:

$$CH_3 \cdot CHO$$

bei der Destillation ihres Calciumsalzes mit ameisensaurem Calcium, das zwei Methylgruppen enthaltende Keton:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$$

bei der Destillation ihres Calciumsalzes für sich.

In dieser von den Alkoholen zu kohlenstoffreicheren Verbindungen aufsteigenden Reactionsfolge, welcher eine sehr allgemeine Anwendbarkeit zukommt, treten die Alkylcyanide als Zwischenglieder von besonderer Bedeutung hervor. Einerseits noch in allernächstem Zusammenhang mit den Alkoholen stehend, gewissermassen ihre Blausäure-Ester darstellend, besitzen sie andererseits schon das ganze Kohlenstoffgerüst der dem Alkohol um ein Kohlenstoffatom überlegenen Säure. Ihre Besprechung bilde daher den Uebergang von den Alkoholen und ihren nächsten Abkömmlingen zu den Carbonsäuren.

Die Alkylcyanide oder Nitrile der Fettsäuren.

Allgemeine Zusammensetzung: $C_nH_{2n+1} \cdot CN$.

Nomenclatur und Constitution. Bei der Benennung der durch Vereinigung eines Alkylrests mit der Cyangruppe entstehenden Verbindungen kann man entweder ihre Beziehungen zu den Alkoholen oder diejenigen zu den Carbonsäuren hervorheben. Als Alkohol-Abkömmlinge angesehen, werden sie als Alkylcyanide bezeichnet, z. B. die Verbindung $CH_3 \cdot CN$ als Methylcyanid oder Cyanmethyl. Andererseits stellen sie die Nitrile der Fettsäuren dar, denn man bezeichnet allgemein als Nitrile solche Säureabkömmlinge, welche anstatt der Carboxylgruppe —CO_2H die Cyangruppe —CN enthalten. Das Methylcyanid $CH_3 \cdot CN$ ist demnach das Nitril der Essigsäure und kann auch Acetonitril genannt werden, das Aethylcyanid $C_2H_5 \cdot CN$ ist Propionitril etc.

Als erstes Glied in der Reihe der in Rede stehenden Verbindungen erscheint, wenn man für dieselben die Auffassung als Nitrile zu Grunde legt, der Cyanwasserstoff oder die Blausäure $H \cdot C \equiv N$, welche das Nitril der Ameisensäure $H \cdot CO \cdot OH$ darstellt. Betrachtet man sie als Alkylcyanide, so beginnt die Reihe erst mit dem Methylcyanid oder Acetonitril $CH_3 \cdot CN$. In diesem Kapitel soll im Sinne der letzteren Auffassungsweise nur das Acetonitril und seine Homologen besprochen werden. Die Blausäure wird später im Zusammenhang mit anderen Cyanverbindungen behandelt werden.

Die Alkylcyanide sind mit den schon früher (S. 251—252) besprochenen Isocyaniden oder Isonitrilen (Carbylaminen) isomer. Dass sie, wie diese, einen Alkylrest und eine Cyangruppe an einander gebunden enthalten, folgt daraus, dass sie aus den Jodalkylen durch Austausch des Jodatoms gegen die Cyangruppe entstehen:

$$C_2H_5 \cdot J + K\,CN = KJ + C_2H_5 \cdot CN.$$

Der Alkylrest haftet an dem Kohlenstoffatom der Cyangruppe; die Begründung dieser Annahme wurde schon bei der Besprechung der Isonitrile gegeben. Bei der Abspaltung des Stickstoffs bleiben sämmtliche Kohlenstoffatome des Nitrils bei einander:

$$C_2H_5 \cdot CN + 2H_2O = C_2H_5 \cdot CO_2H + NH_3$$

— ein Verhalten, welches unverständlich wäre, wenn nicht schon in dem Molecül des Nitrils die Bindung zwischen dem Alkylrest und dem Kohlenstoffatom der Cyangruppe:

$$C_2H_5{-}C{\equiv}N$$

bestände.

Entstehungsweisen. Um von den Alkoholen zu den zugehörigen Cyaniden zu gelangen, bedient man sich als Zwischenglieder entweder der Halogenalkyle oder der alkylschwefelsauren Salze. Erstere gehen mit Cyankalium die schon mehrfach erwähnte doppelte Umsetzung:

$$CH_3 \cdot J + K\,CN = KJ + CH_3 \cdot CN$$

ein[1]. Diese Umsetzung erfolgt in der Regel nicht, wenn man trockenes Cyankalium und das Jodalkyl auf einander wirken lässt, wohl aber bei Anwesenheit von wässrigen Alkoholen[2]. In einigen Fällen tritt die Reaction der wässrig-alkoholischen Lösung des Jodalkyls auf das Cyankalium schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, in anderen Fällen muss man längere Zeit am Rückflusskühler kochen oder in zugeschmolzenen Röhren auf höhere Temperatur erhitzen. Statt des Cyankaliums ist für die Verwandlung des tertiären Butyljodürs in das entsprechende Cyanür mit Vortheil das Doppelsalz von Cyankalium und Cyanquecksilber K_2HgCy_4 angewendet worden[3].

Aus den alkylschwefelsauren Salzen erhält man die Nitrile durch Destillation mit Cyankalium[4]:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3K + K \cdot CN = C_2H_5 \cdot CN + K_2SO_4.$$

Es entstehen hierbei neben den Nitrilen geringe Mengen der Isonitrile; zur Entfernung der letzteren wird das Reactionsprodukt mit wenig Salzsäure geschüttelt, wodurch die Isonitrile sofort in Ameisensäure und

[1] Williamson, J. pr. **61**, 60. [2] Henry, Compt. rend. **104**, 1181.
[3] Butlerow, Ann. **170**, 154.
[4] Pelouze, Ann. **10**, 249. — Frankland u. Kolbe, Ann. **65**, 297. — Linnemann, Ann. **148**, 252.

Amine zerlegt werden (vgl. S. 251), während die Nitrile erst bei höherer Temperatur von verdünnten Säuren angegriffen werden.

Auch durch Einwirkung von Chlorcyan oder Cyan auf Zinkalkyle[1] entstehen Nitrile:

$$2CN\cdot Cl + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + 2C_2H_5\cdot CN$$

$$2\begin{matrix}CN\\|\\CN\end{matrix} + Zn(C_2H_5)_2 = Zn(CN)_2 + 2C_2H_5\cdot CN.$$

Diesem synthetischen Weg zur Gewinnung der Nitrile gegenüber stehen die Methoden zur Umwandlung der Säuren in Nitrile von gleicher Kohlenstoffzahl. Man verwandelt die Säure in ihr Amid (vgl. Kap. 10, Abschn. 5), z. B. Essigsäure $CH_3\cdot CO\cdot OH$ in Acetamid $CH_3\cdot CO\cdot NH_2$, und destillirt das Amid mit einem wasserentziehenden Mittel:

$$CH_3\cdot CO\cdot NH_2 - H_2O = CH_3\cdot CN.$$

Es ist dies der am häufigsten eingeschlagene Weg zur Darstellung der Nitrile. Als wasserentziehendes Mittel wendet man in der Regel Phosphorsäureanhydrid an[2]; Phosphorpentachlorid wirkt häufig am besten; auch Phosphorpentasulfid[3] bewirkt die Umwandlung, indem als Zwischenprodukt ein Thioamid entsteht, welches bei der Destillation Schwefelwasserstoff abspaltet:

$$CH_3\cdot CS\cdot NH_2 - H_2S = CH_3\cdot CN.$$

In einer einzigen Operation gelangt man von den Säuren zu den entsprechenden Nitrilen bei der Destillation mit Schwefelcyankalium. Diese Reaction vollzieht sich in zwei Phasen; es bildet sich zunächst das Amid und Kohlenoxysulfid:

$$CH_3\cdot CO\cdot OH + CS:NH = CH_3\cdot CO\cdot NH_2 + COS,$$

und diese beiden Reactionsprodukte wirken nun zum Theil auf einander weiter nach der Gleichung:

$$CH_3\cdot CO\cdot NH_2 + COS = CH_3\cdot CN + CO_2 + H_2S$$

ein[4]. Man erhält im Destillat ein Gemenge des Amids und Nitrils. Die Reaction verläuft zwar in der Fettreihe durchaus nicht glatt, bietet aber den Vortheil, dass man rasch von den Säuren zu den zugehörigen Nitrilen gelangt.

Man erhält ferner die Nitrile, wenn man durch ein hellrothglühendes, mit Bimsteinstückchen gefülltes Rohr eine Fettsäure destillirt und gleichzeitig einen mässigen Strom von Ammoniak durch die Röhre leitet. Durch eine solche Aufeinanderwirkung von Fettsäuren und Ammoniak bei hoher Temperatur erklärt sich das reichliche Vorkommen der Nitrile im Thieröl: dem Produkte der trockenen Destillation von Knochen[5].

---

[1] Gal, Ann. **147**, 126. — Frankland u. Graham, Journ. Soc. **1880**. I, 740.

[2] Dumas, Malaguti u. Leblanc, Ann. **64**, 332. — Buckton u. Hofmann, Ann. **100**, 130. — Krafft u. Stauffer, Ber. **15**, 1728.

[3] Henry, Ann. **152**, 148. [4] Letts, Ber. **5**, 669. — Mehlis, Ann. **185**, 367.

[5] Weidel u. Ciamician, Ber. **13**, 83.

Auch das Vorkommen des Acetonitrils im Steinkohlentheerbenzol[1] ist wohl hierauf zurückzuführen.

Auch von den Aldehyden kann man auf einfache Weise zu den Nitrilen von gleicher Kohlenstoffzahl gelangen[2]. Durch Einwirkung von Hydroxylamin entstehen aus den Aldehyden die Aldoxime, z. B.:

$$C_6H_{13}\cdot CHO + H_2N\cdot OH = H_2O + C_6H_{13}\cdot CH:N\cdot OH,$$

und diese werden durch Essigsäureanhydrid unter Wasserentziehung in Nitrile übergeführt:

$$C_6H_{13}\cdot CH:N\cdot OH - H_2O = C_6H_{13}\cdot CN.$$

Endlich können Nitrile auch durch Abbau kohlenstoffreicherer Verbindungen gewonnen werden. Bei der Einwirkung von alkalischer Bromlösung auf Säureamide[3] entstehen die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Nitrile, z. B. aus Nonylsäureamid $C_8H_{17}\cdot CONH_2$ das Octonitril $C_7H_{15}\cdot CN$. Die Reaction durchläuft die früher (S. 235) bei der Amindarstellung eingehender besprochenen Phasen; es bildet sich das um ein Kohlenstoffatom ärmere Amin $C_7H_{15}\cdot CH_2\cdot NH_2$, welches von alkalischer Bromlösung in das Nitril übergeführt wird:

$$C_7H_{15}\cdot CH_2\cdot NH_2 + 2Br_2 + 2Na\cdot OH = C_7H_{15}\cdot CH_2\cdot NBr_2 + 2NaBr + 2H_2O,$$
$$C_7H_{15}\cdot CH_2\cdot NBr_2 + 2Na\cdot OH = C_7H_{15}\cdot CN + 2NaBr + 2H_2O.$$

Letztere Reaction — die Ueberführung eines primären Amins in das Nitril von gleicher Kohlenstoffzahl[4] durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung — kann auch für sich allein ausgeführt werden. Nur in den höheren Reihen — etwa von der fünften Reihe an aufwärts — ist die Nitrilbildung auf diesem Wege eine beträchtliche. Die Reaction ist zur Darstellung der Nitrile nicht besonders vortheilhaft, oft aber sehr willkommen, um die Beziehungen in der Constitution von Verbindungen aus verschiedenen Reihen zu einander hervortreten zu lassen.

Erwähnt sei schliesslich die Bildung von Nitrilen bei der Oxydation von Leim[5] und Caseïn[6] und beim Glühen der abgedampften Melasseschlempe[7].

Allgemeine Charakteristik. Die Nitrile der niederen Reihen sind farblose, unzersetzt siedende Flüssigkeiten von nicht unangenehmem Geruch; sie werden von Wasser in beträchtlicher Menge aufgenommen. Mit steigendem Moleculargewicht nimmt die Löslichkeit in Wasser ab. Die Nitrile der höheren Reihen sind krystallisirbar und in Wasser kaum löslich. Die folgende Tabelle Nr. 13 giebt eine Uebersicht über die physi-

---

[1] Vincent u. Delachanal, Bull. **33**, 405.
[2] Lach, Ber. **17**, 1572. [3] A. W. Hofmann, Ber. **17**, 1406.
[4] A. W. Hofmann, Ber. **17**, 1920. [5] Schlieper, Ann. **59**, 15.
[6] Guckelberger, Ann. **64**, 76.
[7] Vincent, Bull. **31**, 156.

kalischen Constanten der Nitrile. Von der sechsten Reihe an sind nur die Verbindungen von normaler Structur aufgeführt.

Tabelle Nr. 13.

Formel.	Bezeichnung als Alkylcyanid.	Bezeichnung als Säurenitril.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.	Specifisches Gewicht.
$CH_3 \cdot CN$	Methylcyanid	Acetonitril[1—7]	—	81·6°	0·805 (0°)
$C_2H_5 \cdot CN$	Aethylcyanid	Propionitril[2.3.6—8]	—	97°	0·801 (0°)
$C_3H_7 \cdot CN$	Propylcyanid	Butyronitril[1]	—	118·5°	0·795 (12·5°)
„	Isopropylcyanid	Isobutyronitril[9]	—	107°	—
$C_4H_9 \cdot CN$	Butylcyanid	Valeriansäurenitril[10]	—	141°	0·816 (0°)
„	Isobutylcyanid	Isovaleriansäurenitril[1—3.9.11 12]	—	129°	0·823 (0°)
„	Trimethylcarbincyanid	Trimethylessigsäurenitril[13.22] .	+15—16°	106°	—
$C_5H_{11} \cdot CN$	Amylcyanid	Capronsäurenitril[14]	—	150—155°	—
$C_6H_{13} \cdot CN$	Hexylcyanid	Oenanthsäurenitril[14—16]	—	175—177°	0·895 (22°)
$C_7H_{15} \cdot CN$	Heptylcyanid	Caprylsäurenitril[14.17]	—	198—200°	0·820 (13°)
$C_8H_{17} \cdot CN$	Octylcyanid	Pelargonsäurenitril[18]	—	214—216°	0·786 (16°)
—	—	—	—	—	—
$C_{11}H_{23} \cdot CN$	Undecylcyanid	Lauronitril[19]	+ 4°	198°	0·827 (15°)
—	—	—	—	—	—
$C_{13}H_{27} \cdot CN$	Tridecylcyanid	Myristonitril[19]	19°	226° bei 100 mm	0·828 (19°)
—	—	—	—	—	—
$C_{15}H_{31} \cdot CN$	Pentadecylcyanid	Palmitonitril[19]	31°	251°	0·822 (31°)
$C_{16}H_{33} \cdot CN$	Cetylcyanid	Margarinsäurenitril[20]	—	—	—
$C_{17}H_{35} \cdot CN$	Heptadecylcyanid	Stearonitril[19]	41°	274°	0·818 (41°)
—	—	—	—	—	—
$C_{30}H_{61} \cdot CN$	Myricylcyanid[21]	—	75°	—	—

Citate zu der Tabelle Nr. 13: [1] Dumas, Malaguti u. Leblanc, Ann. **64**, 332. — [2] Frankland u. Kolbe, Ann. **65**, 297. — [3] Schiff, Ber. **19**, 567. — [4] Henry, Ann. **152**, 149. — [5] Vincent u. Delachanal, Bull. **33**, 405. — [5a] Demarçay, Bull. **33**, 456. — [6] Engler, Ann. **133**, 150. — [7] Gautier, Bull. **9**, 2. — [8] Thorpe, Journ. Soc. **37**, 205. — [9] Letts, Ber. **5**, 671. — [10] Lieben u. Rossi, Ann. **158**, 171. — [11] Schwanert, Ann. **102**, 228. — [12] Erlenmeyer u. Hell, Ann. **160**, 266. — [13] Butlerow, Ann. **170**, 154. — [14] A. W. Hofmann, Ber. **17**, 1406. — [15] Lach, Ber. **17**, 1572. — [16] Mehlis, Ann. **185**, 368. — [17] Fellétar, Bull. [2] **12**, 143. — [18] Eichler, Ber. **12**, 1888. — [19] Krafft u. Stauffer, Ber. **15**, 1728. — [20] Heintz, Pogg. **102**, 257. — [21] Pieverling, Ann. **183**, 357. — [22] M. Freund u. Lentze, Ber. **23**, 2866.

In der chemischen Charakteristik der Nitrile ist an erster Stelle ihre „Verseifbarkeit“ zu Carbonsäuren von gleicher Kohlenstoffzahl hervorzuheben. Dieser schon mehrfach erwähnte Process wurde 1847 von Frankland und Kolbe[1] entdeckt; das Stickstoffatom der Cyangruppe wird durch denselben als Ammoniak abgespalten, und an seine Stelle treten ein Sauerstoffatom und eine Hydroxylgruppe:

---

[1] Ann. **65**, 288.

$$CH_3\cdot C\equiv N + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!O \;\; \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!O = NH_3 + CH_3\cdot C\!\!\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}.$$

Die Verseifung geht sowohl durch die Einwirkung der Alkalien wie auch verdünnter Säuren in der Wärme leicht von Statten.

Während bei der Verseifung die dreifache Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff vollständig aufgehoben wird, findet bei einer grossen Zahl anderer Reactionen nur eine theilweise Lösung statt. Die dreifache Bindung geht in die doppelte oder einfache über, und die dadurch frei werdenden Valenzen sättigen sich durch Anlagerung anderer Atome.

So entstehen durch Aufnahme der Elemente eines Molecüls Wasser die Amide der Carbonsäuren:

$$CH_3\cdot C\equiv N + H_2O = CH_3-C\!\!\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}.$$

Die Reaction erfolgt beim Erhitzen mit Wasser[1] auf 180°. Bei niederer Temperatur (etwa 40°) lässt sie sich rasch durch die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds bei Gegenwart von etwas Kalilauge ausführen[2], z. B.

$$C_5H_{11}\cdot CN + 2H_2O_2 = C_5H_{11}\cdot CO\cdot NH_2 + H_2O + O_2.$$

Beim Erhitzen mit organischen Säuren[3] entstehen in ganz ähnlicher Reaction secundäre Säureamide, z. B.:

$$CH_3\cdot CN + OH\cdot CO\cdot CH_3 = \underset{\text{Diacetamid}}{CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}.$$

beim Erhitzen mit Säureanhydriden[4] tertiäre Säureamide:

$$CH_3\cdot CN + O\!\!\begin{matrix} \diagup CO\cdot CH_3 \\ \diagdown CO\cdot CH_3 \end{matrix} = CH_3\cdot CO\cdot N\!\!\begin{matrix} \diagup CO\cdot CH_3 \\ \diagdown CO\cdot CH_3 \end{matrix}.$$

Schwefelwasserstoff wird unter Bildung der Thioamide aufgenommen[5,6]:

$$CH_3\cdot CN + H_2S = CH_3\cdot CS\cdot NH_2.$$

Chlorwasserstoff[5,7] vereinigt sich mit den Nitrilen zu Verbindungen, welche wohl als Imidchloride (vgl. Kap. 10) aufzufassen sind:

$$CH_3\cdot C\equiv N + HCl = CH_3\cdot C\!\!\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown NH \end{matrix}.$$

Leitet man Chlorwasserstoff in das Gemisch eines Nitrils mit einem Alkohol[8], so bildet sich das salzsaure Salz eines Imidoäthers (vgl. Kap. 10). z. B.:

---

[1] ENGLER, Ann. **149**, 305. [2] RADZISZEWSKI, Ber. **18**, 355.
[3] GAUTIER, Ann. **150**, 187. [4] WICHELHAUS, Ber. **3**, 847.
[5] GAUTIER, Ann. **142**, 289. [6] BERNTHSEN, Ann. **192**, 46.
[7] MICHAEL u. WING, Ber. **18 c**, 378.
[8] PINNER u. KLEIN, Ber. **10**, 1889. — PINNER, Ber. **16**, 1645.

$$CH_3\cdot C{\equiv}N + OH\cdot C_2H_5 + HCl = CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown O\cdot C_2H_5\end{matrix} .HCl.$$

Während sich Chlorwasserstoff mit den Nitrilen im Verhältniss gleicher Molecüle vereinigt, werden von einem Molecül der Nitrile mit derselben Leichtigkeit zwei Molecüle Bromwasserstoff[1] fixirt:

$$CH_3\cdot C{\equiv}N + 2HBr = CH_3{-}C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown Br_2.\end{matrix}$$

Auch viele Chlorüre, wie z. B. Borchlorid, Zinnchlorid, Antimonchlorid, Aluminiumchlorid, Goldchlorid, gehen mit den Nitrilen additionelle Verbindungen ein[2,3].

Die Einwirkung des Broms[4] erscheint ebenfalls zunächst als ein Additionsvorgang $C_2H_5\cdot CN + Br_2 = C_3H_5NBr_2$. Sie besteht aber in der Substitution eines Wasserstoffatoms und darauffolgender Anlagerung der entstandenen Bromwasserstoffsäure:

$$C_2H_5\cdot CN + Br_2 = C_2H_4Br\cdot CN + HBr = C_2H_4Br\cdot C\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown NH.\end{matrix}$$

Chlor[5] substituirt bei der Einwirkung auf Propionitril zwei Wasserstoffatome:

$$C_2H_5\cdot CN + 2Cl_2 = C_2H_3Cl_2\cdot CN + 2HCl.$$

Nascirender Wasserstoff wird von den Nitrilen unter Bildung von primären Aminen fixirt (Mendius[6], vgl. S. 234), z. B.:

$$C_2H_5\cdot C{\equiv}N + 4H = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NH_2.$$

Hydroxylamin[7] lagert sich an die Nitrile unter Bildung der Amidoxime (vgl. Kap. 10) an:

$$CH_3\cdot C{\equiv}N + H_2N\cdot OH = CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup N\cdot OH \\ \diagdown NH_2.\end{matrix}$$

Von besonderem Interesse sind die namentlich von E. v. Meyer studirten und aufgeklärten Vorgänge, in welchen sich mehrere Molecüle der Nitrile an einander lagern. Durch Polymerisirung können entweder je zwei Nitrilmolecüle:

$2C_2H_5\cdot CN = C_6H_{10}N_2$, dimoleculares Cyanäthyl,

oder je drei Nitrilmolecüle zusammentreten:

$3C_2H_5\cdot CN = C_9H_{15}N_3$, trimoleculares Cyanäthyl oder Kyanäthin.

Auch verschiedenartige Nitrilmolecüle können sich mit einander vereinigen[8], z. B.:

$$2C_2H_5\cdot CN + CH_3\cdot CN = C_8H_{13}N_3.$$

[1] Engler, Ann. **149**, 306. — Henry, Bull. **7**, 85.
[2] Gautier, Ann. **142**, 289.
[3] Henke, Ann. **106**, 280. — Gennvresse, Bull. **49**, 341.
[4] Engler, Ann. **133**, 137; **142**, 65. [5] Otto, Ann. **116**, 195.
[6] Ann. **121**, 129.
[7] Tiemann, Ber. **17**, 128. — Nordmann, Ber. **17**, 2746.
[8] Riess u. E. v. Meyer, J. pr. [2] **31**, 112. — E. v. Meyer, J. pr. [2] **39**, 189.

Die dimolecularen Nitrile sind indifferente, die trimolecularen Nitrile stark basische Verbindungen.

Die Bildung dieser dimolecularen und trimolecularen Verbindungen findet unter der Einwirkung des Natriums auf die Alkylcyanide statt. Die dimolecularen Verbindungen[1] entstehen, wenn man die Einwirkung bei Gegenwart von absolutem Aether vor sich gehen lässt. Die schon viel länger bekannten trimolecularen Verbindungen[2], welche auch **Kyanalkine** genannt werden, bilden sich, wenn man die trockenen Cyanalkyle ohne Lösungsmittel zu metallischem Natrium fliessen lässt; auch entstehen sie beim Erhitzen der Cyanalkyle mit trockenem Natriumäthylat auf 140°. Nur die Cyanide der primären Alkylreste (also z. B. nicht das Isopropylcyanid $(CH_3)_2CH\cdot CN$) können in Kyanalkine übergeführt werden.

Die Bildung dieser Verbindungen geht unter Entwickelung von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe und Bildung von Cyannatrium vor sich. Es scheinen dabei zunächst Natriumverbindungen der Cyanalkyle zu entstehen, welche zwar bisher nicht isolirt werden konnten, für deren Existenz man aber Anzeichen besitzt. So entsteht z. B. bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Cyanmethyl und Jodäthyl das Butyronitril — ein Vorgang, welcher sich am besten durch Reaction des Jodäthyls auf Natriumcyanmethyl:

$$C_2H_5\cdot J + Na\cdot CH_2\cdot CN = NaJ + C_2H_5\cdot CH_2\cdot CN$$

deuten lässt. Der Entstehungsprocess der dimolecularen Nitrile kann hiernach in folgende Reactionen zergliedert werden. Während ein Atom Natrium einem Molecül des Alkylcyanids die Cyangruppe zur Bildung von Cyannatrium entnimmt, verdrängt ein anderes Atom Natrium in einem zweiten Molecül des Cyanids ein Wasserstoffatom, welches sich mit der von der Cyangruppe getrennten Alkylgruppe zu einem Paraffin vereinigt:

$$Na_2 + 2CH_3\cdot CN = NaCN + CH_3\cdot H + CH_2Na\cdot CN.$$

Das derart entstandene Natriumcyanalkyl vereinigt sich nun mit einem dritten Molecül Cyanalkyl zu der Natriumverbindung des polymeren Cyanids:

$$CH_2Na\cdot CN + CH_3\cdot CN = C_4H_5NaN_2,$$

aus welcher bei der Zersetzung des Reactionsproduktes mit Wasser das dimoleculare Nitril abgeschieden wird:

$$C_4H_5NaN_2 + H_2O = Na\cdot OH + C_4H_6N_2.$$

Der Bildungsprocess der trimolecularen Nitrile ist noch nicht klar gelegt.

Die dimolecularen Nitrile sind als Imidonitrile von Ketonsäuren (vgl. dort) aufzufassen, z. B. das dimoleculare Cyanäthyl als das Imidonitril:

$$\begin{array}{l} C_2H_5-C=NH \\ \quad\quad\;\; | \\ CH_3-CH-CN \end{array} \quad \text{der Propionylpropionsäure:} \quad \begin{array}{l} C_2H_5\cdot C=O \\ \quad\quad\;\; | \\ CH_3\cdot CH\cdot CO_2H \end{array};$$

[1] E. v. Meyer, J. pr. [2] **37**, 481; **38**, 336; **39**, 188, 544. — Holtzwart, J. pr. [2] **38**, 343; **39**, 230. — Wache, J. pr. [2] **39**, 245. — Hanriot u. Bouveault, Bull. [3] **1**, 170, 548.

[2] Frankland u. Kolbe, Ann. **65**, 269. — Al. Bayer, Ber. **2**, 319. — E. v. Meyer, J. pr. [2] **22**, 261; **27**, 152; **37**, 396; **39**, 194, 262. — Troeger, J. pr. [2] **37**, 407.

der Bildungsprocess seiner Natriumverbindung durch Vereinigung von Natriumcyanäthyl mit Cyanäthyl ist bei dieser Auffassung leicht verständlich:

$$\begin{array}{c} C_2H_5C{\equiv}N \\ + CH_3{\cdot}CHNa{\cdot}CN \end{array} = \begin{array}{l} C_2H_5{\cdot}C{=}N{\cdot}Na \\ \quad\;| \\ CH_3{-}CH{\cdot}CN \end{array} \quad \left(\text{oder: } \begin{array}{l} C_2H_5{-}C{=}NH \\ \quad\;| \\ CH_3{-}CNa{-}CN \end{array} ?\right);$$

ihre Richtigkeit ergiebt sich aus dem Verhalten der dimolecularen Nitrile. Bei der Behandlung mit concentrirten Säuren wird nämlich in der Kälte nur die Hälfte des Stickstoffgehaltes abgespalten, indem an Stelle der NH-Gruppe ein Sauerstoffatom tritt:

$$\begin{array}{l} C_2H_5{-}C{=}NH \\ \quad\;| \\ CH_3{-}CH{-}CN \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C_2H_5{-}C{=}O \\ \quad\;| \\ CH_3{-}CH{-}CN \end{array} + NH_3;$$

es entsteht das Propionylpropionsäurenitril, welches durch concentrirtes, wässeriges Ammoniak wieder in das Imidonitril zurückverwandelt werden kann. Bei erhöhter Temperatur aber bewirkt die Einwirkung von starken Säuren vollständige Verseifung; es bildet sich Propionylpropionsäure:

$$\begin{array}{l} C_2H_5{-}C{=}NH \\ \quad\;| \\ CH_3{-}CH{\cdot}CN \end{array} + 3H_2O = 2NH_3 + \begin{array}{l} C_2H_5{-}CO \\ \quad\;| \\ CH_3{-}CH{\cdot}CO_2H \end{array},$$

welche indess unter den Reactionsbedingungen gleich durch Kohlensäureabspaltung das Diäthylketon liefert:

$$\begin{array}{l} C_2H_5{-}CO \\ \quad\;| \\ CH_3{-}CH{\cdot}CO_2H \end{array} = CO_2 + \underbrace{\begin{array}{l} C_2H_5{-}CO \\ \quad\;| \\ CH_3{-}CH_2 \end{array}}_{C_2H_5{-}CO{-}C_2H_5}.$$

Die trimolecularen Nitrile, die Kyanalkine, sind Abkömmlinge des Pyrimidins — einer Verbindung, deren Molecül einen ringförmigen Complex von vier Kohlenstoffatomen und zwei Stickstoffatomen enthält:

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ {\diagup\!\!\!\diagup} & & \diagdown \\ CH & & N \\ | & & \| \\ CH & & CH \\ & \diagdown\;\;\diagup & \\ & N & \end{array} \quad \text{Pyrimidin.}$$

So ist z. B. das Kyanäthin $C_9H_{15}N_3$ als Amido-methyl-diäthyl-Pyrimidin:

$$\begin{array}{ccc} & C_2H_5 & \\ & | & \\ & C & \\ {\diagup\!\!\!\diagup} & & \diagdown \\ CH_3{-}C & & N \\ | & & \| \\ NH_2{-}C & & C{-}C_2H_5 \\ & \diagdown\!\!\!\diagdown\;\;\diagup & \\ & N & \end{array}$$

aufzufassen. Die Begründung dieser Auffassung, sowie eine eingehendere Schilderung der Kyanalkine wird bei der Besprechung der Pyrimidine (s. Band II) gegeben werden.

Neuntes Kapitel.

Die gesättigten einbasischen Carbonsäuren oder Fettsäuren.

Allgemeine Zusammensetzung: $C_nH_{2n}O_2$.

Zusammmensetzung, Nomenclatur, Constitution, Isomerien.

Diejenigen organischen Säuren, deren saure Natur auf das Vorkommen der Gruppe: —CO·OH in ihrem Molecül zurückzuführen ist, werden als Carbonsäuren bezeichnet; diese Gruppe ist zuerst von Baeyer[1] als selbstständiges Radical aufgefasst und mit dem Namen „Carboxyl" belegt worden. Je nach der Anzahl der in einem Molecül enthaltenen Carboxylgruppen unterscheidet man einbasische Carbonsäuren oder Monocarbonsäuren, zweibasische Carbonsäuren oder Dicarbonsäuren etc. Die in diesem Kapitel zu besprechenden Säuren enthalten eine Carboxylgruppe in Verbindung mit einem Alkylrest, sie sind die Monocarboxyl-Substitutionsprodukte der Grenzkohlenwasserstoffe (vgl. S. 290—291) und daher als die gesättigten einbasischen Carbonsäuren oder Alkylcarbonsäuren zu bezeichnen. Gewöhnlich aber werden sie unter dem Sammelnamen „Fettsäuren" zusammengefasst, da einige Säuren dieser Reihe zu den Fetten in naher Beziehung stehen. Als Monocarboxyl-Derivate der Paraffine besitzen sie die allgemeine Formel:

$$C_mH_{2m+1}\cdot CO\cdot OH = C_{m+1}H_{2m+2}O_2;$$

setzt man in diesem Ausdruck n für $(m+1)$, so gelangt man zu der einfachen Formel:

$$C_nH_{2n}O_2,$$

welche von allgemeiner Gültigkeit für die empirische Zusammensetzung der Fettsäuren ist.

Das erste Glied der Reihe wäre, wenn man die Auffassung als Alkylcarbonsäuren streng durchführen wollte, die Methylcarbonsäure $CH_3\cdot CO_2H$. Es wird indessen allgemein als Anfangsglied der Fettsäurereihe die Ameisensäure $H\cdot CO\cdot OH$ hingestellt, welche als eine Wasserstoff-Carbonsäure betrachtet werden kann, und deren Zusammensetzung CH_2O_2 ja ebenfalls der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O_2$ entspricht. Ihr reihen sich dann die Verbindungen:

$CH_3\cdot CO\cdot OH$ . . . Methylcarbonsäure,
$C_2H_5\cdot CO\cdot OH$ . . . Aethylcarbonsäure,
$C_3H_7\cdot CO\cdot OH$ . . . Propylcarbonsäure etc.

an. Derartige rationelle, die Constitution ausdrückende Bezeichnungen

[1] Ann. **135**, 307.

sind indess nur für solche Säuren üblich, welche lediglich auf synthetischem Wege erhalten worden sind. Die meisten Fettsäuren stehen in nahen Beziehungen zu Naturstoffen oder Industrieprodukten und werden mit Namen belegt, welche an diese Beziehungen erinnern, z. B.:

Ameisensäure	CH_2O_2,
Essigsäure	$C_2H_4O_2$,
Buttersäure	$C_4H_8O_2$,
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$

etc. (vgl. auch die Tabelle Nr. 14 auf S. 312).

Der Beweis für die Richtigkeit der Ansicht, dass in dem Molecül der Fettsäuren die Vereinigung einer Alkylgruppe mit einer Carboxylgruppe vorliegt, wurde bereits im allgemeinen Theil (S. 67—69) für das zweite Glied der Reihe — die Essigsäure $C_2H_4O_2$ — geführt. Es wurde an dem Verhalten dieser Verbindung nachgewiesen, dass von den vier Wasserstoffatomen ihres Molecüls eines in Form einer Hydroxylgruppe vorhanden ist, die drei anderen aber an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind. Die hiernach allein mögliche Structurformel einer Methylcarbonsäure:

$$H_3{\equiv}C-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

fand weiterhin ihre Begründung in der schon oft erwähnten, von Frankland und Kolbe[1] entdeckten Synthese der Essigsäure, welche — vom Methylalkohol ausgehend — die Hydroxylgruppe desselben unter Benutzung verschiedener Zwischenstufen (vgl. S. 291—292) durch eine Carboxylgruppe ersetzt:

$$CH_3(OH) \longrightarrow CH_3(CN) \dashrightarrow CH_3(CO_2H).$$

Da alle anderen Säuren dieser Reihe sich der Essigsäure durchaus analog verhalten und durch ähnliche Reactionen gewonnen werden können, so darf die Auffassung derselben als Alkylcarbonsäuren oder Monocarboxyl-Substitutionsprodukte der Paraffine als sicher begründet angesehen werden.

Die Fettsäuren sind ausgeprägte einbasische Säuren, d. h. in ihrem Molecül ist ein Wasserstoffatom vorhanden, das durch Metallatome vertreten werden kann, und nach dessen Vertretung Salze entstehen, aus welchen durch Wasser die Säure nicht wieder abgeschieden wird. Man wird von vornherein das durch die Art seiner Bindung vor den übrigen ausgezeichnete Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe:

$$CH_3\cdot CO\cdot OH^*$$

als das vertretbare anzusprechen sich für berechtigt halten; doch mag diese Annahme noch bewiesen werden. Das Silbersalz der Essigsäure $C_2H_3O_2Ag$ erhält im Sinne derselben die Constitutionsformel:

$$CH_3\cdot CO-OAg.$$

[1] Ann. 65, 297.

während ausserdem nur noch die Formel:

$$CH_2Ag—CO\cdot OH$$

denkbar erscheint. Bei der Einwirkung von Jodäthyl:

$$C_2H_3O_2Ag + C_2H_5J = AgJ + C_2H_3O_2\cdot C_2H_5$$

wird das Silberatom gegen die Aethylgruppe ausgetauscht. Die entstehende Verbindung — der Essigsäureäthylester — kann nun nicht die Formel:

$$CH_2(C_2H_5)\cdot CO\cdot OH$$

besitzen, denn letztere ist identisch mit der Formel der normalen Buttersäure:

$$\underbrace{CH_3\cdot CH_2}_{C_2H_5}\cdot CH_2\cdot CO_2H,$$

welche aus Propyljodid in bekannter Weise:

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot J \longrightarrow CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN \longrightarrow CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

gewonnen werden kann und ganz andere Eigenschaften besitzt. Dagegen stimmt die aus der zu beweisenden Annahme sich ergebende Formel:

$$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5,$$

nach welcher die Aethylgruppe an Sauerstoff gebunden ist, vollkommen mit dem Verhalten des Essigsäureäthylesters überein, besonders mit seiner leichten Spaltbarkeit in Essigsäure und Aethylalkohol:

$$CH_3\cdot CO\cdot OC_2H_5 + H\cdot OH = CH_3\cdot CO\cdot OH + C_2H_5\cdot OH,$$

wie auch mit seiner Bildung aus Acetylchlorid und Aethylalkohol:

$$CH_3\cdot CO\cdot Cl + C_2H_5\cdot O\cdot H = HCl + CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5.$$

Die Fähigkeit der Salzbildung beruht demnach bei den organischen Carbonsäuren, gerade so wie bei den anorganischen Sauerstoffsäuren, auf dem Vorhandensein der Hydroxylgruppe. Die Molecüle der organischen Carbonsäuren wie der anorganischen Sauerstoffsäuren können als Wassermolecüle angesehen werden, deren eines Wasserstoffatom durch ein sauerstoffhaltiges Radical ersetzt ist:

$$\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\rangle O \qquad \left.\begin{matrix}CH_3\cdot CO\\H\end{matrix}\right\rangle O$$

Salpetersäure, **Essigsäure.**

Diese sauerstoffhaltigen Radicale besitzen elektronegativen Charakter und bedingen durch denselben die leichte Austauschbarkeit des unvertreten gebliebenen Wasserstoffatoms gegen die elektropositiven Metallatome. Auch die Alkohole konnten in ähnlicher Weise vom Wassertypus abgeleitet werden:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\rangle O,$$

auch bei ihnen konnte constatirt werden, dass das Hydroxyl-Wasserstoffatom durch Metallatome vertretbar ist (vgl. S. 151). Allein sie enthalten

statt jener sauerstoffhaltigen elektronegativen Radicale ein Kohlenwasserstoffradical von elektropositivem Charakter, und daher sind die an Stelle der Wasserstoffatome eintretenden Metallatome nur lose gebunden. Die Metallverbindungen der Alkohole werden schon durch Wasser in Alkohol und Basis zerlegt:

$$C_2H_5\cdot O\cdot Na + H\cdot OH = C_2H_5\cdot OH + Na\cdot OH;$$

sie sind keine wahren Salze. Aus den Metallverbindungen der organischen Carbonsäuren dagegen scheidet Wasser die freie Säure ebensowenig ab, wie aus den Salzen der Mineralsäuren; sie besitzen durchaus salzartigen Charakter.

Jene sauerstoffhaltigen Radicale, deren Vereinigung mit der Hydroxylgruppe das Säuremolecül darstellt, bleiben bei einer grossen Zahl von Reactionen in ihrem Zusammenhang bestehen und treten unverändert in die Molecüle von Abkömmlingen der Säure ein (vgl. Kap. 10). Es hat sich daher für die Benennung der Säurederivate das Bedürfniss nach einer besonderen Bezeichnungsweise dieser Radicale herausgestellt. Man bildet ihre Bezeichnungen aus der Endung „yl“ und dem Stamm des Namens der zugehörigen Säure; wo diese Nomenclatur zu Verwechslungen zwischen dem Säureradical und einem Alkoholradical Anlass geben könnte, charakterisirt man das Säureradical durch die Endung „oyl“, während das Alkoholradical die Endung „yl“ beibehält. Wir haben also für das Radical

der Ameisensäure:	$H\cdot CO—$	die Bezeichnung:		Formyl,
„ Essigsäure:	$CH_3\cdot CO—$	„	„	Acetyl,
„ Propionsäure:	$C_2H_5\cdot CO—$	„	„	Propionyl,
„ Buttersäure:	$C_3H_7\cdot CO—$	„	„	Butyryl,
„ Valeriansäure:	$C_4H_9\cdot CO—$	„	„	Valeryl oder Pentoyl,
„ Capronsäure:	$C_5H_{11}\cdot CO—$	„	„	Caproyl oder Hexoyl etc.

Allgemein bezeichnet man die einwerthigen Säurereste als „Acyl-Radicale“ [1].

Im Vorstehenden sind die organischen Säuren zunächst als Carboxyl-Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe aufgefasst, dann ist ihre Ableitung vom Wassertypus erläutert worden. Sie können noch unter einem dritten Gesichtspunkte betrachtet werden, von welchem aus ihre Beziehungen zu dem hypothetischen Hydrat der Kohlensäure:

$$C\begin{cases}OH\\=O\\OH\end{cases}$$

hervortreten. Denkt man sich in letzterem eine Hydroxylgruppe durch Wasserstoff oder einen Alkylrest ersetzt, so gelangt man zu den Formeln der Fettsäuren:

$$C\begin{cases}H\\=O\\OH\end{cases};\qquad C\begin{cases}CH_3\\=O\\OH\end{cases};\qquad C\begin{cases}C_2H_5\\=O\\OH\end{cases}\text{ etc.}$$

[1] Liebermann, Ber. **21**, 3372.

Von diesem Gesichtspunkt aus ist zuerst die Constitution der organischen Säuren richtig erfasst worden; es war Kolbe [1], welcher 1859 diese Auffassung der Wissenschaft zuführte.

Die **Isomerien**, welche in der Reihe der Fettsäuren möglich sind, lassen sich am einfachsten übersehen, wenn man letztere als Carboxyl-Substitutionsprodukte der Paraffine:

$$C_nH_{2n+1}(CO_2H)$$

betrachtet. Da für die einwerthige Carboxylgruppe nur die Structur:

$$-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$$

möglich ist, so werden alle Isomeriefälle durch die Structur des mit der Carboxylgruppe verbundenen Alkylrestes bedingt; ihre Zahl muss ebenso gross sein, wie für alle anderen Monosubstitutionsprodukte der Paraffine, z. B. für die einwerthigen Alkohole:

$$C_nH_{2n+1}(OH).$$

Für ein Glied der Fettsäure-Reihe sind daher stets ebenso viele Isomeriefälle möglich, wie für das um ein Kohlenstoffatom ärmere Glied der Alkohol-Reihe. Für die drei ersten Glieder giebt es also nur eine Structurmöglichkeit:

$$H-CO_2H, \qquad CH_3-CO_2H, \qquad CH_3-CH_2-CO_2H;$$

den beiden Propylalkoholen entsprechen zwei Säuren der vierten Reihe (Propylcarbonsäuren, Buttersäuren):

$$CH_3-CH_2-CH_2-CO_2H \quad \text{und} \quad \begin{matrix}CH_3\searrow \\ CH_3\nearrow\end{matrix}CH-CO_2H,$$

den vier Butylalkoholen vier Säuren der fünften Reihe (Butylcarbonsäuren, Valeriansäuren):

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CO_2H, \qquad \begin{matrix}CH_3\searrow \\ CH_3\nearrow\end{matrix}CH-CH_2-CO_2H,$$

$$\begin{matrix}CH_3-CH_2\searrow \\ CH_3\nearrow\end{matrix}CH-CO_2H, \qquad \begin{matrix}CH_3\searrow \\ CH_3\nearrow\end{matrix}C\begin{matrix}\nearrow CH_3 \\ \searrow CO_2H.\end{matrix}$$

Vorkommen und Entstehungsweisen.

Fettsäuren finden sich zuweilen in freiem Zustand in der Natur. Viel häufiger aber begegnet man ihnen in Form von Estern — Verbindungen, in welchen das Hydroxylwasserstoffatom der Säure durch Alkoholreste vertreten ist, und welche leicht durch Verseifung in Säure und Alkohol gespalten werden können, z. B.:

$$C_3H_7\cdot CO\cdot O\cdot C_8H_{17} + H_2O = C_3H_7\cdot CO\cdot OH + C_8H_{17}\cdot OH.$$

Besonders verbreitet sind die Glycerinester (Glyceride) der Fettsäuren; sie leiten sich von einem dreiatomigen Alkohol, dem Glycerin $C_3H_5(OH)_3$,

[1] Ann. **113**, 293.

ab und bilden einen Hauptbestandtheil der meisten pflanzlichen und thierischen Fette.

Fettsäuren entstehen ferner häufig in Gährungsprocessen, so die Essigsäure aus dem Aethylalkohol, Buttersäure und Capronsäure bei der Gährung von milchsaurem Kalk.

Für die künstliche Gewinnung der Fettsäuren stehen eine grosse Zahl von Methoden zu Gebote.

1. Uebergang von den Alkoholen zu den um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren: Die wichtigste der hierzu dienenden Reactionen — die Verseifung der Cyanide zu Carbonsäuren durch Kochen mit Alkalien oder Säuren — ist schon mehrfach besprochen (vgl. S. 291—292, 296—297); es genügt daher hier, an diese Reaction zu erinnern. Zur Verseifung der Nitrile eignet sich in manchen Fällen besonders gut Erwärmen mit einem Gemisch von 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser auf etwa 100° [1].

Dieser Uebergang lässt sich indess auch durch andere Reactionen bewerkstelligen, welche zwar wegen ihres wenig glatten Verlaufs keine praktische Bedeutung für die Darstellung der Fettsäuren besitzen, aber nicht minder interessant und lehrreich für die Beurtheilung ihrer Constitution sind.

Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf erhitzte Aetzalkalien oder Natriumalkoholate [2] entstehen die Alkalisalze der Fettsäuren, so aus Aetzkali:

$$CO + H \cdot OK = H \cdot CO \cdot OK$$

bei 100° ameisensaures Kalium, aus Natriummethylat:

$$CO + CH_3 \cdot ONa = CH_3 \cdot CO \cdot ONa$$

bei 160° essigsaures Natrium, aus Natriumäthylat propionsaures Natrium. In den höheren Reihen verläuft die Reaction viel complicirter.

Wie in dieser Reaction sich fettsaure Alkalisalze aus Alkoholaten (wie $C_2H_5 \cdot O \cdot Na$) durch Aufnahme von Kohlenoxyd bilden, so entstehen sie aus den Natriumalkylen (wie $C_2H_5 \cdot Na$) durch Aufnahme von Kohlensäure [3] (vgl. S. 282—283):

$$C_2H_5 \cdot Na + CO_2 = C_2H_5 \cdot CO_2Na.$$

2. Aus den primären Alkoholen von gleicher Kohlenstoffzahl entstehen die Fettsäuren durch Oxydation, z. B.:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH + O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH + H_2O.$$

Dieser Weg bietet für manche Fettsäuren eine gute Darstellungsmethode; als Oxydationsmittel wird in der Regel ein Gemisch von Kaliumbichromat

[1] Beckurts u. Otto, Ber. 10, 262.

[2] Berthelot, Compt. rend. 41, 955. — Geuther, Ann. 202, 288. — Vgl. ferner Poetsch, Ann. 218, 56.

[3] Wanklyn, Ann. 107, 125; 111, 234. — Wanklyn u. Schenk, Ann. Suppl. 6, 120.

und verdünnter Schwefelsäure angewendet. Die Gruppe $—CH_2(OH)$ geht durch diese Reaction in die Carboxylgruppe $—CO·OH$ über; eine Zwischenstufe in dem Oxydationsprocess stellen die durch die Gruppe $—COH$ charakterisirten Aldehyde dar:

$$\underset{\text{Alkohol}}{CH_3·CH_2·CH_2(OH)} \longrightarrow \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3·CH_2·CHO} \longrightarrow \underset{\text{Säure}}{CH_3·CH_2·CO(OH)};$$

selbstverständlich können daher Fettsäuren auch durch Oxydation der Aldehyde von gleicher Kohlenstoffzahl erhalten werden.

Die Oxydation der Alkohole liefert als Nebenprodukte Säureester, durch Wechselwirkung zwischen der entstandenen Säure und dem noch unveränderten Alkohol sich bildend; so entsteht z. B. aus Butylalkohol der Buttersäurebutylester $C_4H_7O·O·C_4H_9$; ferner treten Verbindungen vom Typus der Acetale, wie $CH_3·CH(O·C_2H_5)_2$ (vgl. Acetale) auf, welche ihre Entstehung der Wechselwirkung zwischen Aldehyd und Alkohol verdanken. Da sowohl die Ester wie die Acetale in Alkalien nicht löslich sind, so sind die in Alkali löslichen Fettsäuren leicht von ihnen zu trennen. Zuweilen erweist es sich zweckmässig, die Oxydation derart zu mässigen, dass die Säureester als Hauptprodukt entstehen, und aus letzteren dann durch Verseifung erst die Fettsäuren zu gewinnen[1].

3. Auch aus Säuren gleicher Kohlenstoffzahl, welche anderen Reihen angehören, können die Fettsäuren durch geeignete Reactionen erzeugt werden. Aus den ungesättigten einbasischen Carbonsäuren (Säuren der Oelsäure-Reihe) entstehen sie durch Wasserstoffzufuhr (mittelst Natriumamalgam), z. B. Propionsäure aus Akrylsäure[2]:

$$CH_2:CH·CO_2H + H_2 = CH_3·CH_2·CO_2H.$$

Aus Oxysäuren gehen sie ebenfalls durch einen Reductionsprocess hervor, welcher in dem Ersatz der Hydroxylgruppen durch Wasserstoff besteht; so kann z. B. durch Erhitzen mit Jodwasserstoff die

$$\text{Milchsäure: } \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ COH_2 \end{array} \quad \text{in Propionsäure: } \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

übergeführt werden[3].

4. In den bisher angeführten Processen entstehen Fettsäuren aus Verbindungen von gleicher oder geringerer Kohlenstoffzahl. Von erheblicher Bedeutung sind einige Bildungsprocesse von Fettsäuren durch Spaltung von Verbindungen höherer Kohlenstoffzahl. Die wichtigsten unter diesen gehen vom Acetessigester und der Malonsäure aus.

Der Acetessigester $CH_3·CO·CH_2·CO_2·C_2H_5$ (vgl. das Kapitel „Ketonsäuren") wird durch concentrirte alkoholische Kalilauge hauptsächlich im Sinne folgender Gleichung:

$$CH_3·CO·\vdots CH_2·CO_2·\vdots C_2H_5 + 2KOH = CH_3·CO·OK + CH_3·CO·OK + C_2H_5·OH$$

gespalten; unter Abspaltung der Aethylgruppe wird er zu Acetessig-

---

[1] Vgl. Pierre u. Puchot, Ann. ch. [4] **28**, 366; **29**, 229.
[2] Linnemann, Ann. **125**, 317. [3] Lautemann, Ann. **113**, 219.

säure $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ verseift, welch letztere weiter in zwei Molecüle Essigsäure zerfällt. Nun besitzen die Wasserstoffatome der Methylengruppe ($—CH_2—$) im Acetessigester die Eigenschaft, durch Metallatome vertreten werden zu können, und die so entstehenden Metallverbindungen gehen doppelte Umsetzungen mit Halogenalkylen ein:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + J \cdot C_2H_5 = NaJ + CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5.$$

In dieser Weise können leicht mono- und dialkylirte Acetessigester, wie $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, gewonnen werden, deren Zersetzung durch concentrirtes alkoholisches Kali nun ganz analog der Zersetzung des Acetessigesters verläuft:

$$CH_3 \cdot CO \cdot \vdots CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot \vdots C_2H_5 + 2KOH = CH_3 \cdot CO \cdot OK + CH_2(C_2H_5) \cdot CO_2K + C_2H_5 \cdot OH;$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot \vdots C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot \vdots C_2H_5 + 2KOH = CH_3 \cdot CO \cdot OK + CH(C_2H_5)_2 \cdot CO_2K + C_2H_5 \cdot OH.$$

Während vorher aus einem Molecül Acetessigester zwei Molecüle Essigsäure entstanden, bildet sich jetzt nach der Alkylirung neben einem Molecül Essigsäure ein Molecül einer einfach oder zweifach alkylirten Essigsäure.

Diese früher sehr wichtige Fettsäure-Synthese besitzt den Nachtheil, dass neben der „Säurespaltung" des alkylirten Acetessigesters stets noch eine andere Zersetzung — die sogenannte „Ketonspaltung" — unter dem Einfluss des Alkalis eintritt (Näheres vgl. im Kapitel „Ketonsäuren"). Sie ist jetzt durch die nun zu besprechende Malonsäureester-Methode sehr zurückgedrängt worden.

Die Malonsäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ spaltet, wie alle Dicarbonsäuren, welche zwei Carboxylgruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten, beim Erhitzen leicht Kohlensäure ab, um in eine Monocarbonsäure — die Essigsäure — überzugehen:

$$CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO_2H - CO_2 = \underbrace{H \cdot CH_2 \cdot CO_2H}_{CH_3 \cdot CO_2H.}$$

In dem Malonsäureester $CH_2\left\langle\begin{matrix} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}\right.$ besitzen die Wasserstoffatome der Methylengruppe, ebenso wie die entsprechenden Wasserstoffatome des Acetessigesters, die Eigenschaft, durch Metallatome vertreten werden zu können. Unter Benutzung der so entstehenden Natriumverbindungen des Malonsäureesters können diese Wasserstoffatome wieder gegen Alkylreste ausgetauscht werden; man gelangt so zu Monalkyl- oder Dialkylderivaten des Malonsäureesters:

$$CH_3—CH\left\langle\begin{matrix} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}\right. \qquad (CH_3)_2=C\left\langle\begin{matrix} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}\right.,$$

welche bei der Verseifung die einfach oder zweifach alkylirten Malonsäuren:

$$CH_3—CH\left\langle\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}\right. \qquad (CH_3)_2=C\left\langle\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}\right.$$

liefern. Diese Alkylderivate der Malonsäure spalten in der Hitze, ebenso wie die Malonsäure selbst, ein Molecül Kohlensäure ab und gehen in die entsprechenden Alkylderivate der Essigsäure:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \qquad (CH_3)_2CH \cdot CO_2H$$

über.

Acetessigester und Malonsäureester sind leicht zu beschaffende Materialien; infolge der Verwendbarkeit beliebiger Halogenalkyle lassen sich die besprochenen Reactionen in mannigfacher Weise variiren. Der durch diese Reactionen gebahnte Weg zur Darstellung der Essigsäure-Homologen von der allgemeinen Formel $CH_2R \cdot CO_2H$ und $CHR_2 \cdot CO_2H$ (R = Alkyl) ist daher sehr häufig betreten worden.

Aus gesättigten Dicarbonsäuren, welche nicht, wie die Malonsäure und die alkylirten Malonsäuren, ihre beiden Carboxylgruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, sondern durch eine grössere Zahl von Kohlenstoffatomen getrennt enthalten, lassen sich durch partielle Kohlensäure-Abspaltung Monocarbonsäuren zwar nicht direct durch Erhitzen, aber auf andere Weise gewinnen. So wird z. B. aus

$$\text{Bernsteinsäure} \begin{array}{l} CH_2-CO_2H \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{array} \quad \text{die Propionsäure} \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{array}$$

erhalten, wenn man ihre Lösung in Gegenwart von Uranoxydsalzen dem Sonnenlichte aussetzt[1]. Von grösserem praktischen Interesse ist es, dass sich eine solche partielle Kohlensäure-Entziehung durch Erhitzen der Bariumsalze mit Natriummethylat ($CH_3 \cdot ONa$) bewirken lässt[2].

Ketone liefern bei der Oxydation unter Spaltung der Kohlenstoffkette ein Gemisch von Fettsäuren niederer Kohlenstoffzahl (vgl. Kap. 11), z. B.:

$$C_{10}H_{21} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + 3O = C_{10}H_{21} \cdot CO \cdot OH + HO \cdot CO \cdot CH_3.$$

Diese Reaction bietet namentlich für die höheren Fettsäuren zuweilen eine gute Darstellungsmethode, wenn man, wie in dem in der Gleichung gewählten Beispiel, ein Keton der Oxydation unterwirft, das in zwei weit auseinander liegende und daher leicht zu trennende Glieder der Fettsäure-Reihe zerfällt; als Oxydationsmittel wird das Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure verwendet. Auf diese Reaction lässt sich ein Abbau der normalen Fettsäuren zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Gliedern gründen. Destillirt man z. B. das Calciumsalz der 16 C-Atome enthaltenden Palmitinsäure $CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CO_2H$ (= $C_{16}H_{32}O_2$) mit Calciumacetat, so erhält man ein Keton $CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CO \cdot CH_3$, welches nun bei der Oxydation die Säure mit 15 C-Atomen $CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot CO_2H$ (= $C_{15}H_{30}O_2$) neben Essigsäure liefert[3] (vgl. S. 335—336).

Die Säuren der Oelsäure-Reihe zerfallen beim Schmelzen mit Kali in Fettsäuren von niederer Kohlenstoffzahl. Der Zerfall tritt meist an der

[1] SEEKAMP, Ann. 133, 253. [2] MAI, Ber. 22, 2136.
[3] Vgl. KRAFFT, Ber. 12, 1667, 1668.

Stelle der doppelten Bindung ein; so bilden sich z. B. aus einem Molecül Crotonsäure CH_3—$CH = CH$—CO_2H zwei Molecüle Essigsäure; Näheres s. in dem Kap. „ungesättigte Säuren".

Allgemeine Charakteristik.

Die niederen Glieder der Fettsäure-Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur bewegliche Flüssigkeiten von stechendem Geruch, welche in der Kälte krystallinisch erstarren; sie lösen sich leicht in Wasser und reagiren stark sauer. Die mittleren Glieder sind ölige Flüssigkeiten von unangenehmem Geruch, in Wasser weniger löslich. Die höheren Glieder sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, geruchlos und in Wasser nicht löslich. Sie besitzen nicht mehr saure Reaction, bilden aber ebenso wie die niederen Glieder Salze. Sämmtliche Fettsäuren sind in Alkohol und Aether leicht löslich. Die niederen Glieder sind mit Wasserdämpfen leicht flüchtig; auch für sich können die Säuren der niederen Reihen destillirt werden, während die kohlenstoffreicheren Säuren — etwa von der zwölften Reihe ab — nur im luftverdünnten Raum ohne Zersetzung übergehen.

Die Tabelle Nr. 14 auf S. 312 giebt eine Uebersicht über die physikalischen Eigenschaften der wichtigsten Fettsäuren. Man ersieht daraus, dass das specifische Gewicht mit steigendem Moleculargewicht fällt. Die Säuren der niederen Reihen haben ein verhältnissmässig hohes specifisches Gewicht; bei der Kleinheit ihrer Atomzahl ist die Gegenwart von zwei Sauerstoffatomen in ihrem Molecül ein Umstand, welcher ihre Eigenschaften in hohem Grade beeinflussen muss. Die höheren Glieder aber besitzen in ihrem Molecül eine so grosse Zahl von Kohlenstoffatomen und Wasserstoffatomen, dass der Einfluss des Vorhandenseins zweier Sauerstoffatome zurücktreten wird; sie nähern sich in ihren physikalischen Eigenschaften den Paraffinen. — Eine eigenthümliche Regelmässigkeit, die auch bei anderen Verbindungsklassen zuweilen beobachtet wird, tritt bei der Betrachtung der Schmelzpunkte der Säuren von der 8. bis 20. Reihe hervor. Beim Aufsteigen von einer Reihe zur nächsthöheren findet man ganz regelmässig abwechselnd ein Sinken und Steigen des Schmelzpunktes. Eine Säure mit einer paaren Anzahl von Kohlenstoffatomen schmilzt stets höher als die nächste zwar um ein Kohlenstoffatom reichere, aber einer unpaaren Reihe angehörige Säure; dagegen steigen innerhalb der paaren Reihen einerseits und der unpaaren Reihen andererseits die Schmelzpunkte constant mit wachsendem Kohlenstoffgehalt.

Bezüglich der Affinitätsgrösse besteht zwischen dem ersten Gliede — der Ameisensäure — und den Homologen ein grosser Abstand; die Ameisensäure ist etwa 12 mal stärker als die Essigsäure. Die aus dem elektrischen Leitvermögen abgeleiteten Affinitätsconstanten der ersten Glieder zeigen folgende Verhältnisse (Ostwald):

für Ameisensäure	0·02140
„ Essigsäure	0·00180
„ Propionsäure	0·00134
„ Buttersäure	0·00149
„ Isobuttersäure	0·00144
„ Valeriansäure	0·00161
„ Capronsäure	0·00145.

Die zahlreichen chemischen Umwandlungen, welche die Fettsäuren eingehen können, beruhen zum Theil auf der Reactionsfähigkeit ihrer Hydroxylgruppe. Von der Salzbildung durch Vertretung des Hydroxylwasserstoffatoms ist schon die Rede gewesen (S. 302—303). Wie durch Metallatome, so kann jenes Wasserstoffatom auch durch Alkylreste vertreten werden; es entstehen so die Ester der Fettsäuren, wie $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. Dieser Esterificirungsprocess tritt z. B. ein, wenn man auf ein Gemisch der Fettsäure mit einem Alkohol concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure einwirken lässt:

$$CH_3 \cdot CO \cdot O\,H + OH \cdot C_2H_5 = H_2O + CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5.$$

Die Hydroxylgruppe der Säuren wird ferner ebenso leicht wie die Hydroxylgruppe der Alkohole bei der Einwirkung von Halogenverbindungen des Phosphors durch Halogenatome ersetzt, z. B.:

$$3CH_3 \cdot CO \cdot OH + PCl_3 = 3CH_3 \cdot CO \cdot Cl + P(OH)_3;$$

so entstehen die Säurechloride (bezw. -bromide und -jodide).

Auch gegen die Amidgruppe kann sie leicht ausgetauscht werden. Die Säureamide bilden sich direct aus den Ammoniumsalzen der Säuren durch Wasserabspaltung beim Erhitzen, z. B.:

$$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot NH_4 - H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot NH_2.$$

Bei der Einwirkung von Schwefelphosphor wird die Hydroxylgruppe in die Sulfhydrylgruppe verwandelt; es bilden sich die Thiosäuren, z. B. aus Essigsäure $CH_3 \cdot CO \cdot OH$ die Thioessigsäure $CH_3 \cdot CO \cdot SH$.

Das Calciumsalz einer höheren Fettsäure, mit ameisensaurem Calcium destillirt, liefert den Aldehyd von gleicher Kohlenstoffzahl, indem die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt wird, die Gruppe $—CO \cdot OH$ demnach in $—COH$ übergeht:

$$CH_3 \cdot CO \cdot Oca + H \cdot CO \cdot Oca = CH_3 \cdot CO \cdot H + CaCO_3.$$
$$(ca = {}^1/_2\,Ca.)$$

Bei der Destillation des Calciumsalzes einer Fettsäure für sich oder mit dem Calciumsalz einer anderen Alkylcarbonsäure findet ein Ersatz der Hydroxylgruppe durch einen Alkylrest statt; so entstehen die Ketone:

$$2CH_3 \cdot CO \cdot Oca = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CaCO_3;$$

$$CH_3 \cdot CO \cdot Oca + C_2H_5 \cdot CO \cdot Oca \cdot = CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5 + CaCO_3.$$

Eine Reduction der Carboxylgruppe zur Methylgruppe lässt sich bei

Tabelle Nr. 14.[1]

Zusammensetzung	Name	Structur des mit der Carboxylgruppe verbundenen Restes	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
CH_2O_2	Ameisensäure	H—	+ 8·3°	101°	1·231 (10°)
$C_2H_4O_2$	Essigsäure	CH_3—	+16·5°	118°	1·052 (16·5°)
$C_3H_6O_2$	Propionsäure	CH_3—CH_2	−24°	141°	1·013 (0°)
$C_4H_8O_2$	Buttersäure (norm.) . .	CH_3—$(CH_2)_2$—	−4 bis −2°	162°	0·978 „
„	Isobuttersäure	$(CH_3)_2$=CH—	—	154°	0·965 „
$C_5H_{10}O_2$	Valeriansäure (norm.) .	CH_3—$(CH_2)_3$—	—	185°	0·956 „
„	Isovaleriansäure.	$(CH_3)_2$=CH·CH_2—	—	174°	0·947 „
„	Methyläthylessigsäure .	CH_3, C_2H_5 >CH—	—	177°	0·941 (21°)
„	Trimethylessigsäure . .	$(CH_3)_3$≡C—	+35·4°	164°	0·905 (50°)
$C_6H_{12}O_2$	Capronsäure (norm.) . .	CH_3—$(CH_2)_4$—	— 1·5°	205°	0·945 (0°)
$C_7H_{14}O_2$	Oenanthylsäure (norm.)	CH_3—$(CH_2)_5$—	—10·5°	223°	0·931 „
$C_8H_{16}O_2$	Caprylsäure „	CH_3—$(CH_2)_6$—	+16·5°	236°	0·911 (20°)
$C_9H_{18}O_2$	Pelargonsäure „	CH_3—$(CH_2)_7$—	+12·5°	186°	0·911 (12°)
$C_{10}H_{20}O_2$	Caprinsäure „	CH_3—$(CH_2)_8$—	+31·4°	200°	0·930 (37°)
$C_{11}H_{22}O_2$	Undecylsäure[2] „	CH_3—$(CH_2)_9$—	28°	212°	—
$C_{12}H_{24}O_2$	Laurinsäure „	CH_3—$(CH_2)_{10}$—	44°	225°	0·875
$C_{13}H_{26}O_2$	Tridecylsäure „	CH_3—$(CH_2)_{11}$—	40·5°	236°	—
$C_{14}H_{28}O_2$	Myristinsäure „	CH_3—$(CH_2)_{12}$—	54°	248° } bei 100 mm	0·862 } beim Schmelzpunkt
$C_{15}H_{30}O_2$	Pentadecylsäure „	CH_3—$(CH_2)_{13}$—	51°	257°	—
$C_{16}H_{32}O_2$	Palmitinsäure „	CH_3—$(CH_2)_{14}$—	60°	268°	0·853
$C_{17}H_{34}O_2$	Margarinsäure „	CH_3—$(CH_2)_{15}$—	60°	277°	—
$C_{18}H_{36}O_2$	Stearinsäure „	CH_3—$(CH_2)_{16}$—	68°	287°	0·845
$C_{19}H_{38}O_2$	Nondecylsäure „	CH_3—$(CH_2)_{17}$—	66·5°	298°	—
$C_{20}H_{40}O_2$	Arachinsäure „	CH_3—$(CH_2)_{18}$—	75°	—	—
—	—	—	—	—	—
$C_{22}H_{44}O_2$	Behensäure	—	75°	—	—
—	—	—	—	—	—
$C_{24}H_{48}O_2$	Lignocerinsäure	—	80°	—	—
$C_{25}H_{50}O_2$	Hyänasäure	—	85—90°	—	—
—	—	—	—	—	—
$C_{27}H_{54}O_2$	Cerotinsäure	—	78°	—	—
—	—	—	—	—	—
$C_{30}H_{60}O_2$	Melissinsäure	—	90°	—	—

[1] Ueber d. physik. Constanten der Fettsäuren vgl. besonders ZANDER, Ann. **224**, 56. KRAFFT, Ber. **15**, 1687. — S. ferner die Citate bei d. spec. Besprechung der Säuren S. 313—339.

[2] Die Bezeichnungen „Undecylsäure, Tridecylsäure u. s. w." sind die in der Literatur gebräuchlichen; sie sind daher hier beibehalten, obwohl sie eigentlich irrationell sind. Denn in der sogenannten Undecylsäure ist gar kein Undecylradical $C_{11}H_{23}$ enthalten; sie sollte vielmehr als Decylcarbonsäure $C_{10}H_{21}·CO_2H$ oder als Undecoylsäure $C_{11}H_{21}O·OH$ bezeichnet werden.

den kohlenstoffreichen Fettsäuren durch fortgesetztes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bewirken (vgl. S. 124):

$$C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot OH + 6HJ = C_{15}H_{31}\cdot CH_3 + 2H_2O + 6J.$$

Es entsteht so das Paraffin von gleicher Kohlenstoffzahl.

Die besprochenen Reactionen stellen Umwandlungen der Carboxylgruppe dar; der mit der Carboxylgruppe verbundene Alkylrest wird durch dieselben nicht verändert. Der letztere Theil des Fettsäuremoleculs tritt dagegen in Reaction bei der Einwirkung der Halogene. Chlor und Brom bewirken eine Substitution von Wasserstoffatomen des Alkylrestes, während die Carboxylgruppe intact bleibt:

$$CH_3\cdot CO\cdot OH + Cl_2 = CH_2Cl\cdot CO\cdot OH + HCl;$$
$$CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH + Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CO_2H + HBr.$$

Es muss endlich an diejenigen Reactionen erinnert werden, bei welchen eine Loslösung der Carboxylgruppe von dem Alkylrest stattfindet. Die Produkte dieser Processe sind Kohlenwasserstoffe der Grenzreihe; die Reactionen sind daher schon bei den Bildungsweisen der Paraffine besprochen. Die Abspaltung der Carboxylgruppe kann durch Glühen der Alkalisalze mit Natronkalk oder Aetzbaryt bewirkt werden (vgl. S. 125):

$$CH_3\cdot CO\cdot ONa + NaO\cdot H = \underbrace{CH_3\cdot H}_{CH_4} + Na_2CO_3;$$

an Stelle der Carboxylgruppe tritt Wasserstoff, und es entsteht der um ein Kohlenstoffatom ärmere Kohlenwasserstoff. Sie erfolgt ferner bei der Elektrolyse der Fettsäuren[1] oder ihrer Salze in wässriger Lösung; aus ihren Anionen, wie $CH_3—CO_2—$, löst sich Kohlensäure ab, und der freiwerdende Alkylrest vereinigt sich mit einem gleichartigen zu einem Paraffin; aus einer Säure mit n C-Atomen wird daher ein Paraffin mit 2 (n—1) C-Atomen, aus Essigsäure ($C_2H_4O_2$) Aethan (C_2H_6), aus Propionsäure ($C_3H_6O_2$) Butan (C_4H_{10}) etc. (vgl. S. 126—127). Daneben aber findet eine Einwirkung des Anions auf das Lösungswasser statt, z. B.

$$2CH_3\cdot CO\cdot O— + H_2O = 2CH_3\cdot CO\cdot OH + O;$$

der infolgedessen frei werdende Sauerstoff verbrennt einen Theil des Anions vollständig zu Kohlensäure und Wasser. Die Homologen der Essigsäure liefern bei der Elektrolyse ferner Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, welche um ein Kohlenstoffatom ärmer sind. So entsteht Aethylen (C_2H_4) aus Propionsäure, Propylen (C_3H_6) aus Buttersäure.

Die einzelnen Glieder.

Ameisensäure: $CH_2O_2 = H—C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH.\end{smallmatrix}$ Die Ameisensäure ist eine der am längsten bekannten organischen Säuren; schon im 17. Jahr-

[1] Kolbe, Ann. **69**, 257. — Bourgoin, Ann. ch. [4] **14**, 157. — Jahn, Wiedem. Ann. **37**, 408. — Bunge, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 192.

hundert machte man die Beobachtung, dass in den Ameisen eine eigenthümliche Säure enthalten sei. Von diesem Vorkommen hat die Säure ihren Namen erhalten; doch begegnet man ihr auch sonst häufig in der Natur, so findet sie sich z. B. in Raupen[1] und in den Brennnesseln[2] (das eigentliche Gift der Nessel-Brennhaare ist indessen nicht Ameisensäure, scheint vielmehr eine enzym-ähnliche Substanz[3] zu sein). In jedem rohen Honig kann Ameisensäure nachgewiesen werden[4]; sie gelangt in denselben durch den Stachel der Bienen.

Sehr zahlreich sind die Reactionen, durch welche eine künstliche Bildung der Ameisensäure bewirkt werden kann. Der Cyanwasserstoff H·CN ist das Nitril der Ameisensäure und geht demgemäss durch „Verseifung“ (vgl. S. 296—297) unter der Einwirkung von Säuren oder Alkalien in Ameisensäure über[5]:

$$H\cdot C{\equiv}N + 2H_2O = H\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{smallmatrix} + NH_3.$$

Der Methylalkohol $CH_3\cdot OH$ liefert durch Oxydation Ameisensäure, indem als Zwischenstufe der Formaldehyd CH_2O entsteht. — Chloroform $CHCl_3$ giebt beim Erwärmen mit Alkalien[6] die ameisensauren Alkalien:

$$CHCl_3 + 4KOH = 3KCl + CHO\cdot OK + 2H_2O;$$

Chloral spaltet sich bei der Einwirkung wässriger Alkalien in Chloroform und ameisensaures Salz[7]:

$$CCl_3\cdot COH + HOK = CCl_3H + HCO\cdot OK.$$

Von besonderem Interesse sind eine Anzahl von Reactionen, in denen die Ameisensäure aus anorganischen Materialien hervorgeht. Es ist bereits die von Berthelot[8] entdeckte Bildungsweise der ameisensauren Alkalien bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf befeuchtete Alkalihydrate erwähnt worden (S. 306); diese Reaction:

$$CO + KOH = H\cdot CO\cdot OK$$

erfolgt sehr langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur; auch bei 100° erfordert sie noch verhältnissmässig lange Zeit; dagegen wird bei 160° trockenes Natriumhydroxyd sehr leicht in Natriumformiat übergeführt[9]; besonders günstig verläuft der Process, wenn man das Aetznatron in Form von lockerem Natronkalk, das Kohlenoxyd feucht anwendet und die Temperatur auf etwa 200° (aber nicht über 220°) steigert[10]. Die Bildung der Ameisensäure ist dann eine so rasche und reichliche, dass man daran denken könnte, auf diesen Weg eine fabrikmässige Darstellung zu gründen.

---

1 Will, Jb. **1847/48**, 546. 2 Gorup, J. pr. **48**, 191.
3 Haberlandt, Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. **93** (I. Abth.), 130.
4 A. Vogel, Ber. **15**, 2271. 5 Geiger, Ann. **1**, 54. — Pelouze, Ann. **2**, 84.
6 Dumas, Ann. ch. **56**, 120. 7 Liebig, Ann. **1**, 198.
8 Ann. **97**, 125. — Ann. ch. [3] **61**, 463. 9 Geuther, Ann. **202**, 317.
10 Merz u. Tibiriçá, Ber. **13**, 23.

Wie in dem eben besprochenen Process Ameisensäure durch Zusammentritt von Kohlenoxyd und Wasser

$$C{=}O + \overset{H}{\underset{OH}{|}} = C{\diagup H \atop \diagdown OH}{=}O$$

erzeugt wird, so kann man sie sich aus der Kohlensäure durch Anlagerung von Wasserstoff:

$$C\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + H_2 = CO\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$$

hervorgehend denken. Die Ameisensäure kann als das erste Reductionsprodukt der Kohlensäure aufgefasst werden; vielleicht besitzt sie in dieser Eigenschaft eine hervorragende Bedeutung als Zwischenglied in den chemischen Metamorphosen des Pflanzenorganismus, welche ja in einem Reductionsprocess der Kohlensäure zu complicirteren Kohlenstoffverbindungen bestehen. Jedenfalls ist die Thatsache, dass ein solcher Reductionsprocess der Kohlensäure wirklich ausführbar ist, von ausserordentlicher Wichtigkeit. Der Nachweis desselben gelang zuerst Kolbe und Schmitt[1]; sie liessen Kalium unter einer mit lauwarmem Wasser abgesperrten und mit Kohlensäure fortwährend gefüllt gehaltenen Glasglocke in dünner Schicht ausgebreitet stehen; nach 24 Stunden hatte sich das Kalium in ein Gemisch von Kaliumbicarbonat und Kaliumformiat umgewandelt:

$$2K + 2CO_2 + H_2O = KH \cdot CO_3 + H \cdot CO_2K.$$

Ameisensäure entsteht ferner, wenn man Natriumamalgam auf eine Lösung von kohlensaurem Ammon[2] oder auf Lösungen von Bicarbonaten[3] einwirken lässt, auch wenn man Wasser unter Einleiten von Kohlensäure elektrolysirt[4].

Erhitzt man Schwefelkohlenstoff mit Wasser und Eisenfeile auf 100°, so bildet sich ameisensaures Eisenoxydul[5].

Wenn die Ameisensäure eben als das erste Reductionsprodukt der Kohlensäure aufgefasst wurde, so erscheint sie demgemäss, wenn man umgekehrt den Process der Oxydation complicirterer organischer Substanzen zu Kohlensäure ins Auge fasst und ihn in einzelne Phasen zerlegt denkt, als die letzte Etappe auf dem Wege zur völligen Verbrennung. Die Kohlensäure kann als das letzte, die Ameisensäure als das vorletzte Oxydationsprodukt organischer Substanzen bezeichnet werden. In der That begegnet man der Ameisensäure sehr häufig bei der Oxydation organischer Stoffe; so ist sie u. a. bei der Oxydation von Zucker, Stärkemehl, Holzfaser, Alkohol mit Braunstein und Schwefelsäure[6] erhalten worden.

---

[1] Ann. **119**, 251. [2] Maly, Ann. **135**, 119. [3] Ballò, Ber. **17**, 7.
[4] Royer, Compt. rend. **70**, 731. [5] Loew, Ber. **13**, 324.
[6] Döbereiner, Ann. **3**, 144. — Gmelin, Pogg. **16**, 55. — Liebig, Ann. **17**, 70.

Alle bisher erwähnten Bildungsweisen der Ameisensäure werden indess zu ihrer Darstellung gegenwärtig nicht benutzt. Die zweckmässigste Darstellungsmethode der Ameisensäure gründet sich auf die Zersetzung der Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure:

$$\begin{matrix} CO\cdot OH \\ | \\ CO\cdot OH \end{matrix} = \begin{matrix} H \\ | \\ CO\cdot OH \end{matrix} + CO_2.$$

Diese Zersetzung kann durch directes Erhitzen der Oxalsäure für sich[1], aber nur unvollkommen, bewirkt werden; sie erfolgt auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man eine wässrige Lösung von Oxalsäure in Gegenwart von etwas Uranoxyd dem Sonnenlichte aussetzt[2]. Ausserordentlich glatt aber vollzieht sie sich, wenn man Oxalsäure mit Glycerin[3] oder einem anderen mehratomigen Alkohol[4] auf etwa 100° erhitzt. Die Rolle des mehratomigen Alkohols besteht bei diesem Process darin, dass er mit der aus der Oxalsäure abgespaltenen Ameisensäure einen Ester bildet, welcher in einer späteren Phase des Processes die Ameisensäure unter Rückbildung des Alkohols wieder austreten lässt. Erhitzt man z. B. Glycerin $C_3H_5(OH)_3$ mit krystallisirter Oxalsäure $C_2H_2O_4 + 2H_2O$, so spaltet sich die Oxalsäure in Kohlensäure, welche entweicht, und Ameisensäure, welche vom Glycerin gebunden wird, und es destillirt Wasser mit nur wenig Ameisensäure ab:

$$C_3H_5(OH)_3 + C_2O_4H_2 + 2H_2O = C_3H_5\begin{matrix}(O\cdot CHO) \\ (OH)_2\end{matrix} + CO_2 + 3H_2O;$$

trägt man nun auf's Neue krystallisirte Oxalsäure ein, so spaltet sich der Glycerin-Ameisensäureester unter der Einwirkung des in der Oxalsäure enthaltenen Krystallwassers:

$$C_3H_5\begin{matrix}(O\cdot CHO) \\ (OH)_2\end{matrix} + H_2O = C_3H_5\begin{matrix}(OH) \\ (OH)_2\end{matrix} + OH\cdot COH$$

in Ameisensäure, welche abdestillirt, und Glycerin, welches zurückbleibt und nun wieder im Stande ist, die durch Zersetzung der Oxalsäure entstehende Ameisensäure als Ester zu binden. Bei dem Zusatz einer neuen Menge Oxalsäure wiederholt sich derselbe Vorgang, und so fort; es ist daher ersichtlich, dass eine geringe Menge Glycerin ausreicht, um eine grosse Menge Oxalsäure in dieser Weise zu zersetzen; die Wirkungsweise des Glycerins ist ganz ähnlich derjenigen der Schwefelsäure bei dem Bildungsprocesse des Aethers (vgl. S. 191). (Statt des Glycerinmonoformins $C_3H_5\begin{matrix}(O\cdot CHO) \\ (OH)_2\end{matrix}$ ist vielleicht das Diformin $C_3H_5\begin{matrix}(O\cdot CHO)_2 \\ (OH)\end{matrix}$ als Zwischenprodukt anzunehmen[5].)

[1] Gay-Lussac, Ann. ch. [2] **46**, 218. — Lorin, Compt. rend. **93**, 1145.
[2] Seekamp, Ann. **122**, 113.
[3] Berthelot, Ann. **98**, 139. [4] Lorin, Ann. ch. [4] **29**, 367.
[5] v. Romburgh, Compt. rend. **93**, 847.

Darstellung der Ameisensäure[1]. Man fügt zu Glycerin, welches bei 175° entwässert wurde, die gleiche Menge krystallisirter Oxalsäure und erhitzt allmählich auf 100—105°; unter lebhafter Kohlensäure-Entwickelung destillirt eine sehr verdünnte Ameisensäure über; nach Beendigung der lebhaften Kohlensäure-Entwickelung lässt man auf etwa 50° erkalten, fügt wieder die gleiche Menge krystallisirter Oxalsäure zu und erhitzt von Neuem auf 100—105° bis zum Nachlassen der Kohlensäure-Entwickelung, wobei man nun eine stärkere Säure als Destillat auffängt; nach dem Erkalten kann eine neue Menge Oxalsäure zugegeben, und beliebig lange in dieser Weise fortgefahren werden. Bei den späteren Zusätzen wird die abdestillirende Säure stärker; man erhält im Mittel eine Säure von etwa 56%, entsprechend dem Aequivalentverhältniss $CH_2O_2 + 2H_2O$.

Arbeitet man mit entwässerter Oxalsäure, so erhält man eine Säure von durchschnittlich 88—92%.

Für die Darstellung sehr reiner Ameisensäure empfiehlt es sich, das Glycerin durch Mannit zu ersetzen.

Um aus verdünnter Säure die wasserfreie Säure zu gewinnen, bereitet man durch Neutralisation mit kohlensaurem Blei das ameisensaure Blei und erhitzt das scharf getrocknete Salz im Schwefelwasserstrom auf 130°, wobei die wasserfreie Säure übergeht, während Schwefelblei zurückbleibt[2]. Dieses Verfahren ist indess unbequem und liefert keine gute Ausbeute; auch ist die erhaltene Säure durch übelriechende Produkte verunreinigt. Viel besser ist es, die verdünnte Säure zunächst durch Destillation unter Verwerfung der zuerst übergehenden schwächeren Säure auf eine Stärke von etwa 75% zu bringen (vgl. unten) und in dieser Säure dann unter Erwärmen entwässerte Oxalsäure aufzulösen; beim Erkalten krystallisirt nun wasserhaltige Oxalsäure aus, und man erhält beim Destilliren der davon abgegossenen Flüssigkeit fast wasserfreie Ameisensäure. — Verdünnte Säure lässt sich ferner durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure unter vermindertem Druck verstärken[3]. Man hat dabei zu beachten, dass die Quantität der Schwefelsäure stets niedriger bemessen wird, als dass sie mit dem Wasser, welches die Ameisensäure enthält, das Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$ bilden könne, und dass die Temperatur niemals über 75° steige.

Die wasserfreie Ameisensäure ist eine farblose, schwach rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch; sie ist eine der ätzendsten Substanzen; ein Tropfen, auf eine weiche Stelle der Haut gebracht, verursacht unerträgliche Schmerzen und schliesslich die Bildung einer schmerzhaft eiternden Wunde; ihre physikalischen Constanten siehe in der Tabelle Nr. 14 (S. 312). — Wässrige Ameisensäure verhält sich beim Sieden wie wässrige Mineralsäuren; man erhält, ob man von schwächerer oder stärkerer Säure ausgeht, durch wiederholte Destillation eine Säure von bestimmter Concentration und constantem Siedepunkt; die Zusammensetzung dieser constant siedenden wässrigen Säure[4] ist vom Druck abhängig; bei gewöhnlichem Druck enthält sie 77·5% Ameisensäure und siedet bei 107·1°. — Ameisensäure wirkt kräftig antiseptisch[5].

Die Salze der Ameisensäure (Formiate)[6] sind alle in Wasser löslich und meist gut krystallisirbar. Das Kaliumsalz CHO_2K ist an der Luft zerfliesslich

[1] Vgl. Lorin, Ann. ch. [4] **29**, 367. — Jb. **1875**, 505. — Bull. **37**, 104.
[2] Liebig, Ann. **17**, 69. [3] Maquenne, Bull. **50**, 662.
[4] Roscoe, Ann. **125**, 320. [5] Jodin, Compt. rend. **61**, 1179.
[6] Souchay u. Groll, J. pr. **76**, 470. — Barfoed, Ztschr. Chem. **1870**, 272.

und krystallisirt schwierig, leichter krystallisirt das ebenfalls in Wasser leicht lösliche Natriumsalz CHO_2Na. Das Bariumsalz $(CHO_2)_2Ba$ löst sich in 4—5 Th., das Calciumsalz $(CHO_2)_2Ca$ in 8—10 Th. kalten Wassers; das Magnesiumsalz $(CHO_2)_2Mg + 2H_2O$ ist in etwa 13 Th. Wasser löslich. Das Bleisalz $(CHO_2)_2Pb$ löst sich in 63 Th. Wasser von 16° und in $5^1/_2$ Th. Wasser von 100°; dieses in kaltem Wasser schwer lösliche Salz eignet sich besonders zur Charakterisirung der Ameisensäure; wo Ameisensäure nachgewiesen werden soll, führt man sie am besten in das Bleisalz über und analysirt dieses. Das Silbersalz CHO_2Ag wird beim Vermischen von concentrirten Lösungen der ameisensauren Alkalien mit Silbernitrat als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten, zersetzt sich aber wegen des Reductionsvermögens der Ameisensäure (s. unten) sehr leicht unter Abscheidung von metallischem Silber; aus demselben Grunde geht auch das Quecksilberoxydsalz $(CHO_2)_2Hg$ schon bei geringer Erwärmung in das Quecksilberoxydulsalz $(CHO_2)_2Hg_2$ über, und letzteres scheidet beim Erwärmen seiner Lösung Quecksilber ab.

Die Salze der Ameisensäure werden beim Erhitzen zersetzt[1]. Die Alkalisalze liefern bei raschem Erhitzen unter Luftabschluss auf über 400° unter Entwickelung von Wasserstoff reichlich oxalsaure Salze:

$$2H\cdot CO\cdot ONa = H_2 + \begin{array}{l} CO\cdot ONa \\ | \\ CO\cdot ONa; \end{array}$$

bei niederer Temperatur entstehen hauptsächlich Carbonate; die Salze der alkalischen Erden scheinen beim Erhitzen unter allen Umständen nur kohlensaure Salze zu liefern.

Ein Uebergang von Ameisensäure in Oxalsäure findet auch bei mässiger Einwirkung von Salpetersäure statt[2].

Von allen ihren Homologen ist die Ameisensäure durch ihre leichte Oxydirbarkeit scharf unterschieden; sie wird mit grösster Leichtigkeit zu Wasser und Kohlensäure oxydirt:

$$H\cdot CO\cdot OH + O = CO_2 + H_2O$$

und wirkt daher kräftig reducirend; aus Silberlösungen fällt sie beim Erwärmen metallisches Silber; Quecksilberoxyd scheidet beim Erhitzen mit Ameisensäure metallisches Quecksilber ab; Quecksilberchlorid wird zunächst zu Chlorür, dann zu Metall reducirt. In diesen Reactionen verhält sich die Ameisensäure ähnlich wie ein Aldehyd; und in der That enthält ja ihr Molecül die Aldehydgruppe —CHO; die Ameisensäure kann als der Aldehyd der Kohlensäure aufgefasst werden:

$OH\cdot COH$	$OH\cdot CO\cdot OH$
Ameisensäure	Kohlensäure.

Eine charakteristische Reaction der Ameisensäure ist endlich der unter der Einwirkung wasserentziehender Körper eintretende Zerfall in Kohlenoxyd und Wasser; beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird sie glatt nach der Gleichung:

$$H\cdot CO\cdot OH = CO + H_2O$$

zersetzt.

---

[1] Dumas u. Stas, Ann. **35**, 138. — Merz u. Weith, Ber. **15**, 1507.
[2] Ballò, Ber. **17**, 9.

Fein vertheiltes Rhodium zersetzt unter Wärmeentwickelung beliebige Mengen von Ameisensäure in Wasserstoff und Kohlensäure; ebenso wirken Ruthenium und Iridium, dagegen nicht Platin und Palladium [1]. Dieselbe Zerlegung wird durch die Spaltpilze des Flussschlammes ausgeführt [2].

Essigsäure: $C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot C\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$ (acidum aceticum — von acetum, Essig). Schon im Alterthum kannte man die Essigsäure in der Form des Weinessigs; die Alchemisten lehrten, sie durch Destillation in reinerem Zustande zu erhalten. Um das Jahr 1700 fand Stahl Methoden auf, um concentrirte Essigsäure zu gewinnen, und entdeckte die Entzündlichkeit der starken Säure. Ihre Zusammensetzung wurde erst 1814 von Berzelius ermittelt.

Die Essigsäure findet sich in Pflanzensäften theils frei, theils in Form von Salzen; ihre Ester bilden häufig einen Bestandtheil der vegetabilischen Oele. In kleiner Menge ist sie in thierischen Secreten neben anderen flüchtigen Fettsäuren enthalten, so im Harn [3], in der Galle [4], in den Faeces [5]. Sehr häufig tritt sie als Produkt von Gährungs- oder Fäulniss-Processen auf.

Künstliche Bildungsweisen der Eissigsäure sind schon unter den allgemeinen Bildungsweisen der Fettsäuren besprochen (S. 306—310). Erwähnt sei noch ihre Bildung durch Oxydation von Acetylen [6], welche eine Synthese aus den Elementen (vgl. auch S. 131) darstellt:

$$CH \vdots CH + H_2O + O = CH_3 \cdot CO \cdot OH;$$

eine solche Oxydation erleidet das Acetylen langsam, wenn es mit Luft gemischt über Kalilauge dem zerstreuten Lichte ausgesetzt wird, vollständiger, wenn man es in wässriger Lösung mit Chromsäure behandelt.

Die Darstellung der Essigsäure gründet sich theils auf ihre Bildung durch Oxydation des Aethylalkohols, theils auf ihre Entstehung bei der trockenen Destillation des Holzes. Die Einzelheiten dieser industriell ausgeführten Processe werden später beschrieben (s. S. 339—343).

Die wasserfreie Essigsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit; sie erstarrt unterhalb $+16^0$ zu farblosen glänzenden Krystallblättern und wird daher auch „Eisessig" genannt. Sie riecht stechend und ätzt die Haut; mit Wasser, Alkohol und Aether ist sie in jedem Verhältniss mischbar; über ihre physikalischen Constanten vgl. d. Tabelle Nr. 14 (S. 312). Ihr Dampf lässt sich entzünden und brennt mit hellblauer Flamme. Sie ist sehr hygroskopisch. Sie besitzt ein erhebliches Lösungsvermögen für viele organische Verbindungen

[1] Deville u. Debray, Compt. rend. **78**, 1782.
[2] Hoppe-Seyler, Ztschr. f. physiol. Chem. **11**, 566.
[3] Thudichum, Jb. **1870**, 918. [4] Dogiel, Ztschr. Chem. **1867**, 509.
[5] Brieger, Ber. **10**, 1028. [6] Berthelot, Bull. **14**, 113.

und wird daher oft als Krystallisationsmittel benutzt. Auch manche anorganischen Körper, wie z. B. Phosphor und Schwefel, lösen sich in Eisessig; Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff werden in sehr beträchtlicher Menge von Eisessig absorbirt.

Beim Mischen der wasserfreien Essigsäure mit Wasser tritt Erhöhung der Temperatur und Contraction des Volums ein; das specifische Gewicht steigt mit wachsender Verdünnung bis zu einem Maximum (1·0748 bei 15°), welches bei einem Verhältniss von 77 Th. Eisessig auf 23 Th. Wasser — entsprechend dem Hydrat $C_2H_4O_2 + H_2O$ (vgl. S. 321) — erreicht wird; bei stärkerer Verdünnung sinkt das specifische Gewicht nun wieder:

Tabelle Nr. 15.

Specifisches Gewicht der wässrigen Essigsäure[1] (bei 15°).

100% Essigsäure:	1·055	50% Essigsäure:	1·062
90 „ „	1·071	40 „ „	1·052
80 „ „	1·075	30 „ „	1·041
70 „ „	1·073	20 „ „	1·028
60 „ „	1·069	10 „ „	1·014

Man kann daher den Gehalt einer wässrigen Essigsäure nicht durch das Aräometer ermitteln; man führt zu diesem Zwecke eine Titration mit Normalalkali aus; bei hochconcentrirter Säure kann man auch durch die Bestimmung des Erstarrungspunktes[2] den Wassergehalt sehr scharf ermitteln:

Tabelle Nr. 16.

Erstarrungspunkt der wässrigen Essigsäure.

0% Wasser	+ 16·7°	8·3% Wasser	+ 5·3°
1·0 „ „	+ 14·8°	9·1 „ „	+ 4·3°
2·0 „ „	+ 13·25°	9·9 „ „	+ 3·6°
2·9 „ „	+ 11·95°	10·8 „ „	+ 2·7°
3·8 „ „	+ 10·5°	13·0 „ „	— 0·2°
4·8 „ „	+ 9·4°	15·3 „ „	— 2·6°
5·6 „ „	+ 8·2°	17·4 „ „	— 5·1°
6·5 „ „	+ 7·1°	19·4 „ „	— 7·4°.
7·4 „ „	+ 6·25°		

Bei weiter steigendem Wassergehalt sinkt der Erstarrungspunkt bis zu einem Minimum von etwa — 24°, welches bei einem Gehalt von 37 bis 38% Wasser (entsprechend dem Hydrat $C_2H_4O_2 + 2H_2O$) erreicht wird; bei noch grösserer Verdünnung steigt der Erstarrungspunkt wieder[3]. — Wässrige Essigsäure giebt bei der Destillation stets ein wasserreicheres Destillat, während eine stärkere Säure zurückbleibt; es existirt keine wässrige Essigsäure, welche bei constanter Temperatur ohne Aenderung ihrer Zusammensetzung siedet; die Essigsäure weicht demnach

[1] Oudemans, Jb. **1866**, 302. [2] Rüdorff, Ber. 3, 390.
[3] Grimaux, Compt. rend. **76**, 486.

in dieser Hinsicht von den Mineralsäuren und der Ameisensäure (vgl. S. 317) ab[1].

Aus dem Umstand, dass das Dichtigkeitsmaximum der wässrigen Essigsäure bei einer Zusammensetzung eintritt, welche ziemlich genau der Formel $C_2H_4O_2 + H_2O$ entspricht, könnte man folgern wollen, dass dieses Monohydrat der Essigsäure eine bestimmte chemische Verbindung — etwa von der Constitution:

$$CH_3 \cdot C \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

(Orthoessigsäure, s. Kap. 10, Abschn. 3) — sei. Die Unrichtigkeit einer solchen Annahme geht aber schon daraus hervor, dass die dem Dichtemaximum entsprechende Zusammensetzung von der Temperatur abhängig ist; bei 0° entspricht das Maximum einem Gehalt von 80—82%, bei 15° einem Gehalt von 77—80%. bei 40° einem solchen von 75—77% Essigsäure[2].

Die **Salze der Essigsäure** werden **Acetate** genannt. Die neutralen Salze sind in Wasser sämmtlich löslich (schwer löslich sind in der Kälte das Quecksilberoxydul- und Silbersalz); man gewinnt sie durch Neutralisation der Essigsäure mit den Metalloxyden oder den Carbonaten in wässriger Lösung. Wasserfreie Essigsäure oder in Alkohol gelöste Essigsäure zersetzen die Alkalicarbonate nicht; es wird im Gegentheil eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kali beim Einleiten von Kohlensäure unter Abscheidung von Kaliumcarbonat und Freiwerden der Essigsäure zersetzt[3]. Es beruht dies auf der bei doppelten Umsetzungen stets herrschenden Neigung zur Bildung unlöslicher Salze. Die Kohlensäure treibt in alkoholischer Lösung die Essigsäure aus, damit aus dem in Alkohol löslichen Kaliumacetat das in Alkohol unlösliche Kaliumcarbonat entsteht.

Kaliumacetat $C_2H_3KO_2$ ist sehr zerfliesslich, löst sich bei 2° in 0·531 und bei 62° in 0·203 Theilen Wasser und ist auch in Alkohol leicht löslich. **Einfachsaures Kaliumacetat** $C_2H_3KO_2 + C_2H_4O_2$ krystallisirt aus der Lösung des normalen Acetats in Essigsäure; es schmilzt bei 148° und zersetzt sich bei etwa 200° unter Abgabe von wasserfreier Essigsäure. Auch ein **zweifachsaures Kaliumacetat** $C_2H_3KO_2 + 2C_2H_4O_2$ (Schmelzpunkt 112°) ist erhältlich. Die theoretische Erklärung dieser übersauren Salze einer einbasischen Säure bietet Schwierigkeiten; man muss sie als Molecularverbindungen zwischen dem neutralen Salze und der freien Säure auffassen, wenn man sie nicht etwa von polymeren Essigsäuren, wie

z. B. $\begin{matrix} CH_3\text{—}C\text{—}OH \\ O\langle\ \rangle O \\ CH_3\text{—}C\text{—}OH \end{matrix}$, ableiten will.

Natriumacetat $C_2H_3NaO_2$ krystallisirt aus wässriger Lösung mit 3 Mol. Wasser; es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 3 Th. Wasser unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung; auch in Alkohol ist es ziemlich leicht löslich. Es schmilzt gegen 100° in seinem Krystallwasser zu einer farblosen Flüssig-

[1] Roscoe, Ann. **125**, 323. [2] Oudemans, Jb. **1866**, 302.
[3] Pelouze, Ann. **5**, 260.

keit, welche in hervorragendem Grade die Erscheinung der Ueberschmelzung zeigt; lässt man sie vorsichtig erkalten, so kann sie selbst bei 0° noch flüssig erhalten werden; sie erstarrt dann aber sofort unter beträchtlicher Temperaturerhöhung bei Berührung mit einem Krystall des Salzes. Erhitzt man das geschmolzene wasserhaltige Salz weiter, so wird das Krystallwasser ausgetrieben und es scheidet sich festes wasserfreies Salz ab. Letzteres schmilzt dann für sich bei höherer Temperatur (319°), ohne sich zu zersetzen. Das wasserfreie Natriumacetat, welches nach dem Erstarren der Schmelze eine grobblättrige krystallinische Masse darstellt, zieht begierig Wasser an und wird daher oft bei organisch-chemischen Reactionen als wasserentziehendes Mittel angewendet. — Auch saure Natriumacetate[1] wie $C_2H_3NaO_2 + C_2H_4O_2$ und $C_2H_3NaO_2 + 2C_2H_4O_2$ sind bekannt.

Das Ammoniumacetat $C_2H_3(NH_4)O_2$ wird durch Einleiten von Ammoniak in Eisessig als zerfliessliche krystallinische Masse gewonnen; es dient zur Darstellung von Acetamid (s. Kap. 10, Abschn. 5); beim Verdampfen der wässrigen Lösung verflüchtigt sich Ammoniak und Essigsäure.

Calciumacetat $(C_2H_3O_2)_2Ca + 2H_2O$ und Bariumacetat $(C_2H_3O_2)_2Ba + H_2O$ sind in Wasser leicht löslich.

Neutrales Bleiacetat (Bleizucker) $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3H_2O$ gewinnt man durch Auflösen der berechneten Menge Bleioxyd in Essigsäure; es krystallisirt in monoklinen Prismen oder Tafeln, reagirt schwach sauer, ist giftig und besitzt einen unangenehm süssen Geschmack. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 1·5, bei 40° in 1 und bei 100° in 0·5 Th. Wasser und ist auch in Alkohol ziemlich löslich (bei 19° in 15—16 Th. 80procentigem Weingeist). Sein Krystallwasser verliert das Salz über Schwefelsäure und auch beim Erhitzen auf etwa 100°; das wasserfreie Salz schmilzt oberhalb 200° und wird bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Aus der Lösung des neutralen Bleiacetats erhält man durch Behandlung mit Bleioxyd basische Bleisalze[2]. Das einfach-basische Bleiacetat $Pb(OH)\cdot C_2H_3O_2$ ($= Pb(C_2H_3O_2)_2 + PbO + H_2O$) ist in Wasser sehr leicht löslich. Das zweifach-basische Bleiacetat $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2PbO$ entsteht durch Behandlung des neutralen Acetats mit überschüssiger Bleiglätte oder durch Eingiessen von Bleizuckerlösung in überschüssiges Ammoniak; es ist schwerer löslich; bei 20° bedarf es zur Lösung 18 Th., bei 100° 5½ Th. Wasser. Der officinelle Bleiessig ist eine Lösung der basischen Bleiacetate. Die Acetate des Bleis sind im Laboratorium wichtige Reagentien; man benutzt sie z. B., um organische Säuren aus Reactionsgemischen in Form unlöslicher Bleisalze niederzuschlagen. In der Technik dienen sie zur Bereitung des Chromgelbs, des Bleiweiss und anderer Bleipräparate.

Neutrales Kupferacetat $Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$ bildet blaugrüne monokline Säulen und löst sich in 13·4 Th. kaltem, in 5 Th. kochendem Wasser; auch in Alkohol löst es sich. Basische Kupferacetate (wie $Cu(OH)(C_2H_3O_2)$ oder $2Cu(C_2H_3O_2)_2 + CuO$) entstehen durch Einwirkung von Essigsäure auf Kupfer bei Luftzutritt; sie werden gewöhnlich Grünspahn genannt und finden als Farben Verwendung. Das Schweinfurter Grün besteht aus Doppelsalzen von essigsaurem und arsenigsaurem Kupfer, welche wohl je nach der Bereitungsweise wechselnde Zusammensetzung besitzen.

Mercuriacetat oder essigsaures Quecksilberoxyd $Hg(C_2H_3O_2)_2$ bildet glänzende Tafeln und löst sich in 4 Th. Wasser von 10°. Mercuroacetat oder essigsaures Quecksilberoxydul $Hg_2(C_2H_3O_2)_2$ löst sich dagegen erst in 133 Th. Wasser von 12°.

Silberacetat $C_2H_3AgO_2$ bildet, aus kochendem Wasser krystallisirt, glänzende Nadeln, beim Vermischen der concentrirten Lösung von essigsauren Salzen mit

[1] Lescoeur, Compt. rend. **78**, 1046. — Villiers, Bull. **29**, 153; **30**, 153, 175.
[2] Löwe, J. pr. **98**, 391.

Silbernitrat fällt es als krystallinischer Niederschlag aus; 100 Th. Wasser lösen bei 20° 1·04 Th., bei 80° 2·52 Th. des Salzes. Beim Erhitzen hinterlässt es, wie alle Silbersalze organischer Säuren, reines metallisches Silber.

Aluminiumacetate: Ein neutrales Aluminiumacetat ist in festem Zustand nicht isolirbar. Wenn man eine Lösung von Aluminiumsulfat mit Bleizucker umsetzt, vom Bleisulfat abfiltrirt und das Filtrat zur Ausfällung des als Sulfat gelöst gebliebenen Bleis mit Schwefelwasserstoff, darauf zur Entfernung der Schwefelsäure mit essigsaurem Baryt behandelt, so erhält man eine Lösung von essigsaurer Thonerde. Diese Lösung trübt sich beim Erhitzen — besonders leicht bei Gegenwart von anderen Salzen — unter Abscheidung eines sehr voluminösen basischen Salzes (vgl. auch Eisenacetate); auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung der essigsauren Thonerde als Beizmittel in der Färberei. Man tränkt die zu färbenden Stoffe mit einer Lösung von essigsaurer („holzsaurer") Thonerde, welche durch Umsetzung von essigsaurem Kalk mit Aluminiumsulfat gewonnen wird, trocknet und dämpft sie; die Essigsäure verflüchtigt sich beim Dämpfen, und die zurückbleibende Thonerde vereinigt sich bei dem nun folgenden Färben mit dem Farbstoff zu einem unlöslichen „Farblack". — Das officinelle Präparat — Liquor aluminii acetici — wird hergestellt, indem man in eine mit Essigsäure versetzte Lösung von Aluminiumsulfat Calciumcarbonat einträgt und nach 24 Stunden vom Calciumsulfat abfiltrirt.

Eisenacetate: Das neutrale Ferriacetat[1] erhält man, wenn man Eisenhydroxyd, das in der Kälte durch Ammon gefällt und mit heissem Wasser ausgewaschen ist, in heisser Essigsäure löst und die blutrothe Lösung vorsichtig auf dem Wasserbade eindampft, als schwarze spröde Masse. Vermischt man die Lösung von Eisenoxydsalzen mit essigsauren Salzen, so erhält man eine dunkelrothe Lösung; beim Kochen der genügend verdünnten Lösung wird alles Eisen niedergeschlagen (vgl. oben Aluminiumacetate); man bedient sich dieses Verhaltens des Aluminium- und Eisenacetats bekanntlich in der analytischen Chemie zur Trennung des Aluminiums und Eisens von Mangan, Zink, Kobalt und Nickel. Eine Lösung von reinem Ferriacetat bleibt indessen beim Kochen klar; es ist die Gegenwart anderer Salze, welche die besprochene Abscheidung des Eisenoxyds bedingt. — Ferroacetat $Fe(C_2H_3O_2)_2 + 4H_2O$ bildet grünlichweisse, sehr lösliche Nadeln.

Bezüglich des chemischen Verhaltens der Essigsäure ist der allgemeinen Schilderung der Fettsäuren (S. 311—313) kaum etwas hinzuzufügen. Interessant ist die glatte Spaltung der Essigsäure in Methan und Kohlensäure:

$$CH_3 \cdot CO_2H = CH_4 + CO_2,$$

welche sie erleidet, wenn man sie in Form des Calciumsalzes unter der Einwirkung der Spaltpilze des Flussschlammes gähren lässt[2]. Hingewiesen sei ferner auf die ausserordentlich grosse Beständigkeit der Essigsäure; ihr Dampf bleibt selbst beim Durchleiten durch ein rothglühendes Rohr zum grossen Theil unangegriffen. Auch gegen kräftig oxydirende Mittel ist sie sehr widerstandsfähig; die Oxydation complicirterer Verbindungen bleibt daher in vielen Fällen bei der Bildung der Essigsäure stehen, und letztere tritt sehr häufig als Oxydationsprodukt auf. Infolge dieser Widerstandsfähigkeit benutzt man den Eisessig auch in der Regel als Lösungsmittel für Chromsäure, wenn es sich

[1] Reinitzer, Monatsh. 3, 256.
[2] Hoppe-Seyler, Ztschr. f. physiol. Chem. 11, 561.

darum handelt, in Wasser nicht lösliche Verbindungen mit Chromsäure zu oxydiren.

Krystallinische Additionsprodukte der Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoff sind von Steiner[1] und von Hell und Mühlhäuser[2] beschrieben.

Für den Nachweis der Essigsäure kann man sich der intensiven Färbung ihres Eisenoxydsalzes (s. S. 323) bedienen; mischt man die neutrale Lösung eines Acetats mit Eisenchlorid, so nimmt die Flüssigkeit eine tiefrothe Färbung an, die aber beim Kochen unter Abscheidung eines braungelben flockigen Niederschlags verschwindet. Auch an dem charakteristischen, lieblichen Geruch des Essigsäureäthylesters, welcher sich bildet, wenn man essigsaure Salze mit einem Gemisch von etwa gleichen Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure und Alkohol gelinde erwärmt, kann man sie erkennen. Sehr empfindlich ist die sogenannte „Kakodylprobe"; erhitzt man ein Alkaliacetat mit Arsenigsäureanhydrid, so tritt der durchdringende Geruch des Kakodyls auf (s. S. 267). Es ist indessen zu bemerken, dass andere Fettsäuren sich den erwähnten Reagentien gegenüber ähnlich verhalten. Ist man zweifelhaft, ob Essigsäure oder eine andere Fettsäure vorliegt, so entscheidet man diese Frage am einfachsten durch die Darstellung des Silbersalzes und die Bestimmung seines Silbergehalts durch Glühen einer abgewogenen Probe im Porzellantiegel und Wägung des Glührückstands (vgl. S. 26). Essigsaures Silber enthält 64·67 $^0/_0$ Silber.

Der Silbersalze bedient man sich auch häufig zur Prüfung, ob eine einheitliche Säure oder ein Säuregemisch vorliegt. Man neutralisirt die zu prüfende Substanz mit Ammoniak und fällt die Lösung fractionirt mit Silbernitrat aus; war die Säure einheitlich, so müssen alle Fractionen denselben Silbergehalt aufweisen; lag ein Gemisch vor, so enthalten die ersten Fractionen die schwerer löslichen Silbersalze, die letzten Fractionen die leichter löslichen, und man findet daher bei der Analyse der einzelnen Fractionen verschiedenen Gehalt an Silber (vgl. auch S. 327).

Propionsäure (Aethylcarbonsäure, Methylessigsäure): $C_3H_6O_2 = C_2H_5 \cdot CO_2H$. Die dritte Säure der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ ist 1844 von Gottlieb[3] entdeckt worden; er gewann sie aus Rohrzucker durch Schmelzen mit Aetzkali und nannte sie Metacetonsäure. Später erhielt die Säure den Namen Propionsäure, weil sie in der Fettsäure-Reihe die erste Säure von fettähnlichen Eigenschaften ist (*πρῶτος* der erste und *πίων* fett); aus ihrer wässrigen Lösung wird sie durch Chlorcalcium und andere leicht lösliche Salze als obenauf schwimmende ölige Schicht abgeschieden, und ihre Alkalisalze fühlen sich fettig an.

Die Propionsäure ist nach fast allen allgemeinen Bildungsweisen der Fettsäuren (vgl. S. 306—309) erhalten worden. Erwähnt sei ihre Bildung in Gährungsprocessen, so aus äpfelsaurem[4] und milchsaurem Kalk[5] durch Spaltpilzgährung. Sie ist ferner im Holzessig (vgl. S. 169 u. 343)

---

[1] Ber. **7**, 184. [2] Ber. **10**, 2102; **11**, 241; **12**, 735. [3] Ann. **52**, 121.
[4] Fitz, Ber. **11**, 1896.
[5] Strecker, Ann. **92**, 80. — Fitz, Ber. **12**, 479; **17**, 1190.

neben anderen Fettsäuren enthalten[1]; in dem Theer aus Colophonium findet sich verhältnissmässig viel Propionsäure neben geringen Mengen anderer Fettsäuren[2]. In dem Saft des Fruchtfleisches von Gingko biloba kommt sie neben anderen Fettsäuren vor[3].

Zur Darstellung der Propionsäure kann man sich der Verseifung des Cyanäthyls[4] bedienen; am bequemsten erhält man sie — auch in grösserem Massstab — durch Oxydation von normalem Propylalkohol mit Chromsäure-Gemisch[5]. Auch die Reduction von Milchsäure mit Jodwasserstoff (vgl. S. 307) ist als Darstellungsmethode empfohlen[6].

Die Salze der Propionsäure[7] sind sämmtlich in Wasser löslich. Das Bariumsalz $(C_3H_5O_2)_2Ba$ krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in grossen Prismen und löst sich zu 54·1% in Wasser von 12°. Von dem Silbersalz $C_3H_5O_2Ag$ lösen 100 Th. Wasser bei 20° 0·836 Th., bei 80° 2·03 Th.

Buttersäuren $C_4H_8O_2$. Den beiden Structurmöglichkeiten:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH \cdot CO_2H$$

entsprechend, sind zwei Säuren von der Zusammensetzung $C_4H_8O_2$ bekannt, welche man als normale Buttersäure und Isobuttersäure von einander unterscheidet. Ihre Constitution ergiebt sich aus ihren synthetischen Bildungsweisen; diejenige Säure, welche aus dem normalen Propyljodid durch Vermittelung des Cyanids:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2J \longrightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN \longrightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$$

gewonnen werden kann[8], ist die normale Säure; die in gleicher Weise aus dem Isopropyljodid erhältliche Säure[9]:

$$(CH_3)_2CHJ \longrightarrow (CH_3)_2CH \cdot CN \longrightarrow (CH_3)_2CH \cdot CO_2H$$

ist die Isobuttersäure. (Aus der Structur der beiden Buttersäuren wurde auch diejenige der zugehörigen Alkohole abgeleitet, vgl. S. 162).

Die normale Buttersäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Propylcarbonsäure, Aethylessigsäure) wurde 1814 von Chevreul[10] in der Butter aufgefunden; sie ist darin in der Form ihres Glycerinesters $C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_3H_7)_3$ enthalten; doch kommen daneben auch homologe Säuren vor (vgl. Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure), und die Reindarstellung der Buttersäure aus Butter[11] ist daher nicht leicht. Auch

---

[1] Anderson, Jb. **1866**, 310. — Barré, Compt. rend. **68**, 1222. — Krämer u. Grodzki, Ber. **11**, 1356.
[2] Renard, Compt. rend. **103**, 157. [3] Béchamp, Compt. rend. **58**, 135.
[4] Frankland u. Kolbe, Ann. **65**, 300. — Linnemann, Ann. **148**, 253. — Beckurts u. Otto, Ber. **10**, 262.
[5] Pierre u. Puchot, Ann. ch. [4] **28**, 71. [6] Freund, J. pr. [2] **5**, 446.
[7] Wrightson, Ann. **90**, 45. — Strecker, Ann. **92**, 86. — Fitz, Ber. **11**, 1896; **13**, 1312; **14**, 1084. — Pierre u. Puchot, Ann. ch. [4] **28**, 81. — Raupenstrauch, Monatsh. **6**, 587. — Mixter, Ber. **20** c, 208. — Renard, Compt. rend. **104**, 913.
[8] Linnemann u. Zotta, Ann. **161**, 175.
[9] Markownikow, Ann. **138**, 361. [10] Ann. ch. [2] **23**, 23.
[11] Lerch, Ann. **49**, 216. — Grünzweig, Ann. **162**, 215.

in anderen thierischen Fetten und pflanzlichen Oelen finden sich Ester der Buttersäure. Freie Buttersäure kommt in vielen thierischen Secreten vor, so im Schweiss[1], in den Fäces[2], in der Flüssigkeit, welche die Laufkäfer von sich geben[3].

Von besonderer Wichtigkeit ist die Entstehung der Buttersäure in Gährungsprocessen. Aus Rohrzucker[4] bildet sie sich durch die sogenannte „Buttersäuregährung", welche man einleiten kann, indem man zu einer mit Weinsäure gekochten Zuckerlösung nach einigen Tagen faulende Stoffe (Käse oder Fleisch) zusetzt und das Gemenge mehrere Tage bei 25—35° sich selbst überlässt; um die bei der Gährung entstehenden Säuren zu binden und das Gemisch während der Gährung neutral zu erhalten, setzt man ihm Kreide oder Zinkoxyd zu. Man benutzt diese Bildung zur Darstellung der Buttersäure[5]. Der Process der Buttersäurebildung durch Gährung des Rohrzuckers zerfällt in mehrere Phasen; der Rohrzucker wird zunächst invertirt:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6;$$

die entstandene Glykose $C_6H_{12}O_6$ zerfällt in zwei Molecüle Milchsäure $C_3H_6O_3$, und letztere geht nun unter Entwickelung von Wasserstoff und Kohlensäure in Buttersäure über:

$$2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2.$$

Zweckmässiger ist es nach Fitz, anstatt der faulenden Stoffe zur Einleitung der Gährung ein reines Ferment zu verwenden. Eine sehr gute Darstellungsmethode der Buttersäure besteht in der Verwendung von Kartoffelstärke als Gährmaterial und einer minimalen Spur des Bacillus subtilis (einer bestimmten Form aus der Gruppe der Spaltpilze [Schizomyceten]) als Gährungserreger; man erhält das mit geringen Mengen von Nährsalzen (Kaliumphosphat, Magnesiumsulfat, Salmiak) und mit Calciumcarbonat versetzte Gährgemisch auf einer Temperatur von 35—40°. Auch aus Glycerin, Mannit, Dulcit und anderen Verbindungen bildet sich die Buttersäure durch Spaltpilzgährung[6].

Buttersäure wird auch im Grossen durch Gährung gewonnen, und zwar vortheilhaft aus Traubenzucker mit faulendem Limburger Käse. Bei den Gährungsprocessen bilden sich daneben stets Essigsäure und Capronsäure; zur vollständigen Reinigung verwandelt man die oberflächlich fractionirte Buttersäure am besten in den Aethylester, welcher durch fractionirte Destillation aus Colonnenapparaten gereinigt wird. Aus dem reinen Ester erhält man durch Verseifung mit Kalkmilch das Kalksalz, aus letzterem durch Zersetzung mit Salzsäure die reine Buttersäure[7].

---

[1] Schottin, Jb. **1852**, 704. [2] Brieger, Ber. **10**, 1028.
[3] Pelouze, Compt. rend. **43**, 123.
[4] Pelouze u. Gélis, Ann. ch. [3] **10**, 434.
[5] Bensch, Ann. **61**, 174. — Grillone, Ann. **165**, 127. — Pribram, Jb. **1879**, 614.
[6] Fitz, Ber. **9**, 1348; **11**, 42.
[7] Privatmittheilung von Dr. A. Bannow (vgl. auch Ber. **19**, 2552).

Buttersäure bildet sich auch häufig in Fäulnissprocessen, so aus Fibrin[1] und Casein[2], hierauf ist ihr Vorkommen im Limburger Käse zurückzuführen[3]. Zuweilen entsteht sie durch Oxydation complicirterer Verbindungen, so z. B. aus Coniin durch Einwirkung von Chromsäure[4] und bei der Oxydation von Eiweissstoffen mit Braunstein und Schwefelsäure[5].

Bei der Gewinnung der Fettsäuren aus Naturprodukten, Gährungsgemischen oder Oxydationsgemischen erhält man häufig ein Gemenge homologer Säuren, welches in die einzelnen Componenten zu zerlegen ist. Man kann hierbei zuweilen zum Ziel kommen, wenn man einen Theil des Säuregemenges mit Alkali neutralisirt, dann den Rest zufügt und nun das Ganze destillirt; es bleibt im Allgemeinen die weniger flüchtige Säure als Salz gebunden zurück, während die leichter flüchtige Säure abdestillirt, und durch öftere Wiederholung der Operation kann man eine ziemlich vollkommene Trennung erreichen; es ist indessen zu bemerken, dass Essigsäure wegen der Neigung zur Bildung saurer Salze nicht durch die homologen Säuren ausgetrieben wird[6]. — Zweckmässig ist auch die Trennung durch fractionirte Destillation mit Wasser; umgekehrt, wie bei Anwendung des vorigen Trennungsprincips, gehen hierbei zunächst die Säuren mit höherem Moleculargewicht, dann diejenigen mit niederem über[7]; die auffallende Erscheinung, dass die höher siedenden Säuren bei der Wasserdampf-Destillation früher als die niedriger siedenden übergehen, hängt wohl damit zusammen, dass die Säuren mit wachsendem Moleculargewicht in Wasser immer weniger löslich werden. — Für kleine Mengen ist die fractionirte Sättigung mit Silbercarbonat empfehlenswerth; man erhält zunächst die Silbersalze der kohlenstoffreicheren Säuren[8]. — Ueber die Trennung der nichtflüchtigen Säuren s. S. 334—335.

Die synthetischen Bildungsweisen der Buttersäuren bestehen in der Anwendung der allgemeinen Bildungsreactionen der Fettsäuren; sie bieten für die Gewinnung der normalen Buttersäure keinen vortheilhaften Ersatz gegenüber der Darstellung durch Gährung.

Die Isobuttersäure $(CH_3)_2CH \cdot CO_2H$ (Isopropylcarbonsäure, Dimethylessigsäure) ist als Gährungsprodukt nicht beobachtet worden. Sie findet sich frei in reichlicher Menge im Johannisbrod — der Frucht von Ceratonia Siliqua L. — und kann daraus durch Destillation mit Wasser erhalten werden[9]; in Form von Estern kommt sie im Römisch-Camillenöl[10] und im Crotonöl[11] vor; die Arnicawurzel enthält Isobuttersäure frei und als Ester[12]. Auch in den Fäces ist Isobuttersäure nachgewiesen worden[13]. Zu ihrer Darstellung eignet sich die Oxydation

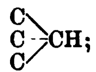
[1] Wurtz, Ann. **52**, 291. [2] Iljenko, Ann. **63**, 268.
[3] Iljenko u. Laskowski, Ann. **55**, 85.
[4] Blyth, Ann. **70**, 89. — Grünzweig, Ann. **162**, 217.
[5] Guckelberger, Ann. **64**, 39.
[6] Liebig, Ann. **71**, 355.
[7] Fitz, Ber. **11**, 46. — Hecht, Ann. **209**, 319.
[8] Erlenmeyer u. Hell, Ann. **160**, 296. Anm.
[9] Redtenbacher, Ann. **57**, 177. — Grünzweig, Ann. **162**, 219.
[10] Köbig, Ann. **195**, 92. [11] Schmidt u. Behrendes, Ann. **191**, 101.
[12] Sigel, Ann. **170**, 345.
[13] Brieger, Ber. **10**, 1028.

des Isobutylalkohols[1] oder die Verseifung des aus Isopropyljodid erhältlichen Isopropylcyanids[2].

Beide Buttersäuren sind ölige Flüssigkeiten von höchst unangenehmem, ranzigem Geruch. Ihre physikalischen Constanten siehe in der Tabelle Nr. 14 S. 312. Während die normale Buttersäure sich in jedem Verhältniss mit Wasser mischt, erfordert die Isobuttersäure bei 20° 5 Th. Wasser zur Lösung[3]; aus der wässrigen Lösung werden die Säuren durch leicht lösliche Salze ausgeschieden.

Unter den Salzen der beiden Buttersäuren[4] nehmen die Calciumsalze[5] ein besonderes Interesse in Anspruch. Das normale Calciumbutyrat $Ca(C_4H_7O_2)_2$ ist durch die Eigenschaft charakterisirt, dass seine Löslichkeit in Wasser mit steigender Temperatur von 0° bis 60° abnimmt; 100 Th. Wasser lösen bei 0° 20·06 Th., bei 60° 15·01 Th., bei 100° 16·13 Th. des wasserfreien Salzes; beim Erhitzen der kalt gesättigten Lösung scheidet sich daher ein Theil des Salzes aus; sowohl das bei höherer wie bei niederer Temperatur sich ausscheidende Salz enthält ein Molecül Krystallwasser. Das Calciumisobutyrat krystallisirt bei niederen Temperaturen mit 5 Mol., gegen 80° mit 1 Mol. Wasser; die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur von 0° bis 80° stetig zu; bei 0° lösen 100 Th. Wasser 20·34 Th. des wasserfreien Salzes, bei 80° 28·18 Th., bei 100° 25·11 Th. Höchst merkwürdig ist die von Erlenmeyer[6] beobachtete Erscheinung, dass das normale Butyrat bei langem Aufbewahren seiner Lösung theilweise in Isobutyrat übergeht. — Von dem normalen Silberbutyrat $AgC_4H_7O_2$ lösen 100 Th. Wasser bei 20° 0·48 Th., bei 80° 1·14 Th., von dem Silberisobutyrat lösen 100 Th. Wasser bei 20° 0·96 Th., bei 80° 1·90 Th.[7]

Bezüglich des chemischen Verhaltens der beiden Buttersäuren sei die Verschiedenheit in der Einwirkung von Oxydationsmitteln hervorgehoben. Die normale Säure liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure kleine Mengen von Bernsteinsäure[8], von Chromsäure wird sie zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt[9]. Die Isobuttersäure enthält ein „tertiär" gebundenes Wasserstoffatom:



derartig gebundene Wasserstoffatome besitzen die Eigenschaft, durch

[1] Pierre u. Puchot, Ann. ch. [4] **28**, 366. — Linnemann, Ann. **162**, 8.

[2] Markownikow, Ann. **138**, 361. [3] Linnemann, Ann. **162**, 9.

[4] Pelouze u. Gélis, Ann. **47**, 248. — Markownikow, Ann. **138**, 369. — Linnemann u. Zotta, Ann. **161**, 176. — Grünzweig, Ann. **162**, 202, 210. — Mixter, Ber. **20** c, 209.

[5] Hecht, Ann. **213**, 65. — Sedlitzky, Monatsh. **8**, 568. — Chancel u. Parmentier, Compt. rend. **104**, 474. — Le Chatelier, ebenda, 679.

[6] Ann. **181**, 126. [7] Raupenstrauch, Monatsh. **6**, 589.

[8] Erlenmeyer, Siegel u. Belli, Ann. **180**, 209.

[9] Hecht, Ber. **11**, 1053. — Grünzweig, Ann. **162**, 200.

Oxydationsmittel leicht in die Hydroxylgruppe übergeführt zu werden. Die Isobuttersäure liefert sonach bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Oxyisobuttersäure [1]:

$$(CH_3)_2C(OH) - CO_2H;$$

bei kräftigerer Oxydation — mit Chromsäure — liefert sie Aceton neben viel Kohlensäure und Essigsäure [2].

Valeriansäuren. Die Theorie lässt die Existenz von vier Säuren der fünften Reihe voraussehen:

1. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CO_2H$ Propylessigsäure

2. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CH_2-CO_2H$ Isopropylessigsäure

3. $\begin{matrix} CH_3-CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CO_2H$ Methyläthylessigsäure

4. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C-CO_2H$ Trimethylessigsäure.

Sie sind sämmtlich bekannt und eingehend untersucht.

1. Normale Valeriansäure oder Propylessigsäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ist synthetisch nach den folgenden Reactionen erhalten worden, welche über ihre Constitution keinen Zweifel lassen: aus normalem Butylalkohol durch Vermittelung des Butyljodids und Butylcyanids [3], aus einem Gemisch von Jodäthyl und β-Jodpropionsäure durch Jodentziehung mittelst molecularen Silbers [4]:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot J + J \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + Ag_2 = 2\,AgJ + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H,$$

mittelst der Malonsäureester-Synthese (S. 308) aus Propylmalonsäure durch Kohlensäure-Abspaltung [5]:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH\!\!<\!\!\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix} - CO_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$$

Die letztgenannte Reaction oder auch die Reduction von Lävulinsäure [6] $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ mit Natriumamalgam in saurer Lösung:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + 4\,H = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + H_2O$$

dürften für die Darstellung der Säure am geeignetsten sein. Normale Valeriansäure ist ferner im rohen Holzessig enthalten [7], und sie bildet sich aus milchsaurem Kalk durch Spaltpilzgährung [8]. Ihr Geruch ist dem der Buttersäure ähnlich. Ihr Calciumsalz $Ca(C_5H_9O_2)_2 + H_2O$ zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das normale Calciumbutyrat; es ist in

[1] R. Meyer, Ann. **219**, 240.

[2] Popow, Ztschr. Chem. **1871**, 4. — E. Schmidt, Ber. **7**, 1363. — Grünzweig Ann. **162**. **209**.

[3] Lieben u. Rossi, Ann. **159**, 58.

[4] v. Schneider, Ztschr. Chem. **1869**, 342.

[5] Fürth, Monatsh. **9**, 308.

[6] Kehrer u. Tollens, Ann. **206**, 223. — Wolff, Ann. **208**, 109.

[7] Krämer u. Grodzki, Ber. **11**, 1358.

[8] Fitz, Ber. **13**, 1309; **14**, 1084.

kaltem Wasser leichter löslich als in heissem, und seine kaltgesättigte Lösung scheidet daher beim Erwärmen Krystalle ab; 100 Th. Wasser lösen bei 0° 10·27 Th., bei 60° 7·29 Th. Von dem Silbersalz $C_5H_9O_2Ag$ lösen 100 Th. Wasser bei 20° 0·30 Th., bei 70° 0·64 Th.

2. Isovaleriansäure oder Isopropylessigsäure $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Der synthetisch aus dem Isobutylalkohol[1]:

$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot OH \longrightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CN \longrightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$$

und der aus der Isopropylmalonsäure $(CH_3)_2CH \cdot CH \begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases}$ durch Kohlensäure-Abspaltung[2] entstehenden Säure muss die Constitution der Isopropylessigsäure zukommen. Sie besitzt einen starken unangenehmen Geruch. Ihr Bariumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ba$ krystallisirt in schmalen Prismen oder dünnen Blättchen; das Silbersalz $C_5H_9O_2Ag$ bildet glänzende Blättchen, 100 Th. Wasser lösen bei 20° 0·25 Th., bei 80° 0·49 Th. Die Salze dieser Säure zeigen, wie die Salze vieler höherer Fettsäuren, die Eigenschaft, beim Aufwerfen auf Wasser mit grosser Geschwindigkeit zu rotiren.

Diese Säure findet sich in der Wurzel des Baldrian[3] (Valeriana officinalis) und wird aus derselben durch Destillation mit Wasser erhalten. Von diesem Vorkommen rührt der Name Valeriansäure her. Die so gewonnene Säure zeigt gegenüber dem polarisirten Lichtstrahl ein schwaches Drehungsvermögen, vermuthlich, weil ihr eine gewisse Menge der unter 3. zu beschreibenden isomeren activen Valeriansäure beigemengt ist. Verwandelt man sie in das Bariumsalz, reinigt dieses durch Krystallisation und scheidet dann wieder die Säure ab, so erhält man eine optisch inactive Säure, welche vollkommen identisch mit der synthetischen Isopropylessigsäure ist.

Man erhält diese Säure ferner durch Oxydation des Gährungsamylalkohols[4], sie entsteht aus dem inactiven Amylalkohol (vgl. S. 164—165):

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH,$$

während der active Amylalkohol die unter 3. zu besprechende active Valeriansäure liefert.

Das Ammonium- und das Zinksalz der Isovaleriansäure finden als Arzneimittel Verwendung.

---

[1] Erlenmeyer u. Hell, Ann. **160**, 268. — E. Schmidt u. Sachtleben, Ann. **193**, 91. — Sedlitzky, Monatsh. **8**, 564.

[2] Conrad u. Bischoff, Ann. **204**, 151.

[3] Grote, Berz. Jb. **11**, 225. — Trommsdorf, Ann. **4**, 229. — Erlenmeyer u. Hell, Ann. **160**, 271.

[4] Dumas u. Stas, Ann. **35**, 143. — Pierre u. Puchot, Ann. ch. [4] **29**, 229. — Stalmann, Ann. **147**, 129. — Erlenmeyer u. Hell, Ann. **160**, 275. — Laworow u. Jakukowitsch, Jb. **1864**, 337. — Duclaux, Compt. rend. **105**, 171.

3. Methyläthylessigsäure $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$. Diese Säure kann mittelst der Acetessigester-Synthese[1] oder mittelst der Malonsäureester-Synthese[2] durch successive Einführung der Methyl- und Aethyl-Gruppe gewonnen werden. Sie findet sich ferner in dem ätherischen Oele der Früchte von Angelica Archangelica[3]. Sie besitzt einen schwachen baldrianartigen Geruch. Charakteristisch ist ihr Bariumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ba$, welches nicht krystallisirt erhalten werden konnte, sondern beim Eindampfen der Lösung als farblose gummiähnliche Masse zurückbleibt; ihr Silbersalz $C_5H_9O_2Ag$ ist leichter löslich als das isovaleriansaure Silber; bei 20° lösen 100 Th. Wasser 1·18 Th., bei 80° 2·40 Th.

Die Methyläthylessigsäure ist unter den Valeriansäuren die einzige, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\overset{*}{C}<\!\!\begin{matrix}H\\CO_2H\end{matrix};$$

nach der Theorie von Le Bel und van 't Hoff kommt ihr demnach die Fähigkeit zu, in optisch activen Modificationen aufzutreten; die auf synthetischem Wege erhaltene Säure aber ist ein Gemisch der beiden entgegengesetzt drehenden Modificationen und daher inactiv (vgl. S. 82). Dagegen erhält man aus dem optisch activen Gährungs-Amylalkohol durch Oxydation eine optisch active — und zwar rechtsdrehende — Valeriansäure[4]. Dieselbe ist wohl noch niemals ganz rein und frei von inactiver Säure erhalten worden. Sie ist höchstwahrscheinlich die active Modification der Methyläthylessigsäure; wenigstens deuten die Eigenschaften der freien Säure und ihrer Salze darauf hin; ein sicherer Nachweis steht aber noch aus. Er wäre zu erbringen, indem man die synthetische inactive Methyläthylessigsäure in die activen Modificationen zerlegt und letztere mit dem Oxydationsprodukt des reinen activen Amylalkohols vergleicht. Auch für die endgültige Begründung der Constitutionsformel des activen Amylalkohols (vgl. S. 165) wäre die Lösung dieser Aufgabe von grosser Wichtigkeit.

4. Trimethylessigsäure $(CH_3)_3C\cdot CO_2H$ ist aus dem tertiären Butyljodid durch Vermittelung des Cyanids[5]:

$$(CH_3)_3CJ \longrightarrow (CH_3)_3C\cdot CN \dashrightarrow (CH_3)_3C\cdot CO_2H,$$

ferner durch Oxydation des Pinakolins[6] (vgl. Kap. 11) $(CH_3)_3C\cdot CO(CH_3)$ erhalten worden. Sie ist die einzige unter den vier Valeriansäuren,

---

[1] Saur, Ann. **188**, 259. — E. Schmidt, Ann. **208**, 262.

[2] Conrad u. Bischoff, Ann. **204**, 148. — Sedlitzky, Monatsh. **8**, 570.

[3] R. Müller, Ber. **14**, 2476.

[4] Frankland u. Duppa, Ann. **145**, 92. — Pedler, Ann. **147**, 243. — Erlenmeyer u. Hell, Ann. **160**, 282, 287. — Conrad u. Bischoff, Ann. **204**, 157.

[5] Butlerow, Ann. **165**, 322; **170**, 151; **173**, 355.

[6] Friedel u. Silva, Compt. rend. **77**, 48. — S. Reformatzky, Ber. **23**, 1596.

welche bei gewöhnlicher Temperatur fest ist (vgl. Tabelle Nr. 14 auf S. 312); es zeigt sich hierin wieder, dass die Anhäufung von Methylgruppen (vgl. S. 167) eine Erhöhung des Schmelzpunkts bewirkt. Ihr Geruch ist nicht sehr unangenehm und erinnert an den der Essigsäure und gewöhnlichen Valeriansäure. Ihr Bariumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ba$ krystallisirt mit 5 Mol. Wasser.

Es sind hier nun noch eine Reihe von Beobachtungen der Valeriansäuren in der Natur und von Zersetzungs-Reactionen natürlicher Stoffe zu erwähnen, in welchen Valeriansäuren sich bilden. Die erste Beobachtung einer Valeriansäure rührt von Chevreul her, er fand sie 1817 in der aus dem Delphinthran erhältlichen Seife, ein Jahr später in den Beeren von Viburnum opulus auf. Valeriansäure findet sich unter den Fäulnissprodukten des Caseïns [1] und entsteht bei der Oxydation von Eiweisskörpern [2]. Diese und ähnliche Angaben [3] stammen aus einer Zeit, in der man noch nicht die Existenz von isomeren Valeriansäuren kannte. Die Frage, welche der vier jetzt bekannten Säuren in jedem einzelnen Falle vorgelegen hat, kann erst durch eine Wiederholung der Untersuchungen entschieden werden.

Die Säuren von der sechsten bis zur zehnten Reihe. In den höheren Reihen entspricht die Zahl der bekannten Säuren nicht mehr der Anzahl der möglichen Isomeriefälle. Von den acht möglichen Säuren der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_2$ sind sieben, von den siebzehn möglichen Heptoylsäuren $C_7H_{14}O_2$ sechs mit Sicherheit bekannt. Unter diesen Säuren verdienen diejenigen mit normaler Structur eine besondere Beachtung, da man ihnen häufig in der Natur begegnet; nur diese Säuren seien im Folgenden besprochen. Sie wurden zuerst von Chevreul als Componenten der in der Kuhbutter und Ziegenbutter enthaltenen Ester beobachtet [4]; von diesem Vorkommen haben die Säuren der 6., 8. und 10. Reihe die Bezeichnungen Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure (capra: die Ziege) erhalten. Sie finden sich auch im Käse [5], im Cocosnussöl [6], in verschiedenen Fuselölen [7] (Oenanthäther, s. S. 333) theils frei, theils in Form von Estern. Verbindungen, welche gliederreiche Kohlenstoffketten in ihrem Molecül enthalten, — wie z. B. die Oelsäure — liefern häufig diese Säuren bei der Oxydation [8].

Normale Capronsäure: $C_6H_{12}O_6 = CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot CO_2H$. Die nor-

---

[1] Iljenko, Ann. **55**, 80; **63**, 269. [2] Guckelberger, Ann. **64**, 70.

[3] H. Meyer u. Zenner, Ann. **55**, 328. — Moro, Ann. **55**, 330. — Schnedermann u. Winkler, Ann. **51**, 324.

[4] Vgl. Lerch, Ann. **49**, 212. [5] Iljenko u. Laskowski, Ann. **55**, 78.

[6] Fehling, Ann. **53**, 399. — Görgey, Ann. **66**, 290.

[7] Müller, J. pr. **56**, 106. — Wetherill, Jb. **1853**, 441. — Fehling, Jb. **1853**, 441. — Rowney, J. pr. **56**, 246. — Perrot, Ann. **105**, 66. — A. Fischer, Ann. **118**, 307. — Grimm, Ann. **157**, 264.

[8] Vgl. Redtenbacher, Ann. **59**, 50. — Arzbächer, Ann. **73**, 199. — Gerhard, Ann. **67**, 245. — Limpach, Ann. **190**, 267.

male Structur dieser Säure wird durch ihre Synthese aus normalem Amylalkohol[1]:

$$C_5H_{11}\cdot OH \longrightarrow C_5H_{11}\cdot J \longrightarrow C_5H_{11}\cdot CN \dashrightarrow C_5H_{11}\cdot CO_2H$$

gewährleistet. Aus den Blüthen von Satyrium hircinum[2], aus den Früchten von Heracleum spondylium[3] ist eine Capronsäure gewonnen, welche wohl gleichfalls als die normale betrachtet werden kann. Besonders wichtig ist ihre Entstehung bei der Buttersäure-Gährung des Zuckers (bezw. des milchsauren Kalks, vgl. S. 326); sie bildet sich stets in beträchtlicher Menge neben der Buttersäure, und daher ist die rohe „Gährungsbuttersäure" die beste Quelle für die Gewinnung der Capronsäure[4]. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wird die normale Capronsäure in Bernsteinsäure und Essigsäure gespalten[5].

Oenanthylsäure $C_7H_{14}O_2$ (Heptoylsäure). In dem „Oenanthäther" (von οἶνος, Wein) — der Substanz, welche den charakteristischen Geruch aller Weine bedingt, — vermutheten Liebig u Pelouze[6] den Aethylester einer Säure $C_{14}H_{26}O_2$ (nach der alten Formulirung). Die Namen mehrerer Verbindungen, deren Formeln nach der alten Bezeichnungsweise 14 Aequivalente Kohlenstoff, nach der neuen 7 Atome Kohlenstoff aufweisen, wurden dann von dem Stamme „Oenanth" abgeleitet. Diese Namen haben sich erhalten, obgleich später nachgewiesen wurde, dass der Oenanthäther aus Estern kohlenstoffreicherer Säuren — nämlich der Caprylsäure und Caprinsäure — besteht[7]. — Die normale Oenanthylsäure $CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot CO_2H$ ist synthetisch aus dem normalen Hexylalkohol durch Vermittelung des Hexylcyanids gewonnen[8]. Sie hat sich als identisch erwiesen mit der Säure, welche durch Oxydation des Oenanthols[9] $C_6H_{13}\cdot COH$ (vgl. Kap. 11) — eines Aldehyds, welcher bei der Destillation des Ricinusöls entsteht — oder auch durch directe Oxydation des Ricinusöls[10] gebildet wird. Die Oxydation des Oenanthols stellt die beste Methode zur Gewinnung der Oenanthylsäure dar.

Normale Caprylsäure: $C_8H_{16}O_2 = CH_3\cdot(CH_2)_6\cdot CO_2H$. Ihr Vorkommen in der Butter, im Käse, im Cocosnussöl, im Weinfuselöl ist schon erwähnt worden (S. 332). Am besten stellt man sie aus dem Cocosöl dar. Sie ist ferner aus dem Octylalkohol des Heracleumöls durch Oxydation erhalten[11]. Ihre normale Structur ergiebt sich daraus, dass ihr Nitril nach der Hofmann'schen Reaction (vgl. S. 295) durch Abbau des normalen Pelargonsäureamids mit alkalischer Bromlösung entsteht[12].

Normale Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2 = CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CO_2H$ findet sich unter den flüchtigen Bestandtheilen des Krauts von Pelargonium roseum[13]. Sie kann auch aus

---

[1] Lieben u. Rossi, Ann. **159**, 75; **165**, 118.

[2] Chautard, Compt. rend. **58**, 639. [3] Zincke, Ann. **152**, 18.

[4] Sticht, Jb. **1868**, 522. — Freund, J. pr. [2] **3**, 224. — Linnemann, Ann. **160**, 225. — Grillone, Ann. **165**, 132. — Lieben u. Rossi, Ann. **170**, 84. — Kottal, Ann. **170**, 95.

[5] Erlenmeyer, Siegel u. Belli, Ann. **180**, 215.

[6] Ann. **19**, 241. [7] A. Fischer, Ann. **118**, 307.

[8] Franchimont, Ann. **165**, 237. — Lieben u. Janeczek, Ann. **187**, 139.

[9] Bussy, Ann. **60**, 249. — Grimshaw u. Schorlemmer, Ann. **170**, 137. — Mehlis, Ann. **185**, 358. — Krafft, Ber. **15**, 1717.

[10] Tilley, Ann. **39**, 160; **67**, 105. — Wahlforss, Ber. **21 c**, 711; **22 c**, 437.

[11] Zincke, Ann. **152**, 8. — Renesse, Ann. **171**, 380.

[12] A. W. Hofmann, Ber. **17**, 1406.

[13] Pless, Ann. **59**, 54. Anm. — Bergmann, Ber. **17 c**, 276.

dem Cyanid des Octylalkols (aus Heracleumöl) durch Verseifung gewonnen werden [1]; am besten erhält man sie durch Schmelzen der Undecylensäure $CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ mit Kalihydrat [2]; letztere zerfällt hierbei in Pelargonsäure und Essigsäure (vgl. S. 309—310). Die normale Structur dieser Pelargonsäure ergiebt sich aus ihrer Bildung durch Einwirkung von normalem Heptyljodür auf Natriumacetessigester und Spaltung des so erhaltenen Heptylacetessigesters [3] $CH_3\cdot(CH_2)_6\cdot\overset{\overset{\displaystyle CO\cdot CH_3}{|}}{C}H\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, ferner daraus, dass man bei successivem Abbau mittelst der HOFMANN'schen Reaction (vgl. S. 295) schliesslich von ihrem Amid aus zu dem Nitril der normalen Capronsäure [4] gelangt.

Normale Caprinsäure: $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3\cdot(CH_2)_8\cdot CO_2H$. Ihre normale Structur wird durch die Synthese aus normalem Octyljodür und Acetessigester sicher gestellt [5]. Als Quelle zur Darstellung wird das Fettsäuregemisch empfohlen, welches beim Ansäuern von etwa acht Tage alten (vergohrenen) Wollwaschwässern ausfällt [6].

Die Säuren von der elften bis zur zwanzigsten Reihe. Während bisher für die Säuren aller Reihen — mit Ausnahme der Oenanthylsäure — Beobachtungen ihres Vorkommens in der Natur angeführt werden konnten, sind von der 10. Reihe an aufwärts fast ausschliesslich die Säuren mit einer paaren Anzahl von Kohlenstoffatomen in Naturprodukten aufgefunden worden. Die Angaben, dass eine Säure der 11. Reihe (Umbellulsäure) $C_{11}H_{22}O_2$ in der Nuss von Umbellularia California vorkomme [7], eine Säure der 15. Reihe (Lactarinsäure) $C_{15}H_{30}O_2$ sich in Pilzen [8] (Agaricus integer und Lactarius piperatus), eine Säure der 17. Reihe $C_{17}H_{34}O_2$ sich im Leichenwachs [9] finde, stehen ganz vereinzelt gegenüber der grossen Zahl von Beobachtungen, welche die ausserordentliche Verbreitung der Säuren mit 12, 14, 16, 18 und 20 Kohlenstoffatomen in der Natur darthun. Als Glyceride bilden diese Säuren den Hauptbestandtheil der meisten pflanzlichen und thierischen Fette. Die Fette stellen daher auch das Material zur Gewinnung jener Säuren dar; man „verseift“ dieselben durch Kochen mit alkoholischem Kali, wobei die Glyceride in Glycerin und fettsaures Alkali gespalten werden, z. B.:

$$C_3H_5\begin{cases}O\cdot CO\cdot C_{15}H_{31}\\O\cdot CO\cdot C_{15}H_{31}\\O\cdot CO\cdot C_{15}H_{31}\end{cases} + 3K\cdot OH = C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 3C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot OK,$$

und scheidet aus dem fettsauren Alkali (der „Seife“, vgl. S. 337) die freie Fettsäure durch eine Mineralsäure ab. Da viele Fette auch das Glycerid der Oelsäure enthalten, so erhält man die festen Fettsäuren oft mit der flüssigen Oelsäure vermischt. Man trennt sie von letzterer durch Abpressen.

Trennung der höheren Fettsäuren von einander: Man wird aus den Fetten zunächst in der Regel ein Gemenge mehrerer homologer Säuren gewinnen.

---

[1] FRANCHIMONT u. ZINCKE, Ann. **164**, 333. [2] KRAFFT, Ber. **15**, 1691.
[3] JOURDAN, Ann. **200**, 107. [4] A. W. HOFMANN, Ber. **17**, 1406.
[5] GUTHZEIT, Ann. **204**, 5. [6] A. u. P. BUISINE, Compt. rend. **105**, 614.
[7] STILLMANN u. O'NEILL, Ber. **15**, 2919.
[8] THÖRNER, Ber. **12**, 1635. — CHUIT, Bull. [3] **2**, 153.
[9] EBERT, Ber. **8**, 775.

Um hieraus die einzelnen Säuren rein abzuscheiden, bereitet man nach HEINTZ[1] eine kaltgesättigte Lösung des Fettsäuregemenges in Alkohol und fällt sie in der Hitze fractionirt mit einer alkoholischen Lösung von Magnesiumacetat (oder auch Bleiacetat[2]) aus; es scheiden sich zunächst die Magnesiumsalze der kohlenstoffreicheren, dann diejenigen der kohlenstoffärmeren Säuren ab. Nach jedesmaligem Filtriren eines Niederschlags stumpft man im Filtrat die freie Essigsäure mit etwas Ammoniak ab und fügt dann erst eine neue Menge Magnesiumacetat zu; wenn letzteres keinen Niederschlag mehr erzeugt, kann man zuweilen noch mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Bariumacetat weitere Portionen ausfällen. Die einzelnen Niederschläge werden mit kochender verdünnter Salzsäure zersetzt, man bestimmt den Schmelzpunkt der freien Säuren und krystallisirt die Säuren von annähernd demselben Schmelzpunkt wiederholt aus Alkohol um. Erst wenn der Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisiren sich nicht mehr ändert, und durch partielle Fällung mit Magnesiumacetat nicht mehr Säuren von verschiedenem Schmelzpunkt entstehen, ist die Säure als rein zu betrachten.

Die in den Fetten enthaltenen Säuren besitzen sämmtlich normale Structur. Es geht dies für die Säuren bis zur 18. Reihe daraus hervor, dass man durch einen schrittweisen, von der Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2 = C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot OH$ ausgehenden Abbau[3], bei welchem man stets den Complex $—CH_2\cdot CO\cdot OH$ durch die Gruppe $—CO\cdot OH$ ersetzt, endlich zu der Caprinsäure gelangt, für welche die normale Structur erwiesen ist (s. S. 334). Destillirt man nämlich das Bariumsalz der Stearinsäure mit Bariumacetat, so erhält man ein Keton $C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot CH_3$:

$$C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot \boxed{Oba + baO\cdot CO\cdot} CH_3 = BaCO_3 + C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot CH_3,$$

und dieses Keton wird bei der Oxydation derart gespalten, dass aus dem Reste $—CO\cdot CH_3$ Essigsäure, aus dem Reste $C_{17}H_{35}$ aber eine 17 Kohlenstoffatome enthaltende Fettsäure $C_{17}H_{34}O_2 = C_{16}H_{33}\cdot CO\cdot OH$ entsteht. Es ergiebt sich hieraus, dass jenes Keton neben der Carbonylgruppe (CO) eine Methylengruppe (CH_2) enthalten muss, dass seine Formel in $C_{16}H_{33}\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, diejenige der Stearinsäure in $C_{16}H_{33}\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH$ aufgelöst werden darf. Aus jener Säure der 17. Reihe nun kann in gleicher Weise das Keton $C_{16}H_{33}\cdot CO\cdot CH_3$ und durch Oxydation desselben eine Säure der 16. Reihe $C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot OH$ erhalten werden, welche sich als identisch mit der in der Natur vorkommenden Palmitinsäure erweist. Diese Reactionen erlauben nun wieder, die Formel der Säure der 17. Reihe in $C_{15}H_{31}\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH$ und diejenige der Stearinsäure demgemäss in $C_{15}H_{31}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ weiter aufzulösen. Durch eine ganz analoge Reactionsfolge kann nun die Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ mit der Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$, die Myristinsäure mit der Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$, und letztere endlich mit der Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$ verknüpft werden. Es darf daher der Stearinsäure die Structurformel:

$$C_9H_{19}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

beigelegt werden, in welcher der noch nicht aufgelöste Rest C_9H_{19} die gleiche Structur wie in der Caprinsäure $C_9H_{19}\cdot CO\cdot OH$ besitzen muss.

---

[1] J. pr. 66, 1. [2] PEBAL, Ann. 71, 144. [3] KRAFFT, Ber. 15, 1706.

Da nun diese Caprinsäure mit der normalen Caprinsäure identisch ist, so ist die normale Structur für die Stearinsäure und sämmtliche in obiger Reactionsfolge enthaltenen Zwischenglieder erwiesen. — Für die in der Natur vorkommende Säure mit 20 Kohlenstoffatomen — die Arachinsäure — ist der Nachweis ferner dadurch geliefert, dass aus der Stearinsäure $C_{17}H_{35}\cdot CO\cdot OH$ durch die Zwischenstufe des Aldehyds $C_{17}H_{35}\cdot COH$ der normale Octadecylalkohol $C_{17}H_{35}\cdot CH_2\cdot OH$, aus letzterem das Jodid $C_{17}H_{35}\cdot CH_2J$ dargestellt wurde, und mittelst dieses Jodids durch die Acetessigester-Synthese die normale Octadecylessigsäure:

$$C_{17}H_{35}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

synthetisch gewonnen wurde, welche sich als identisch mit der natürlichen Arachinsäure erwies [1].

Die zwischen die natürlich gebildeten Fettsäuren sich einschaltenden Glieder mit 11, 13, 15, 17 [2] und 19 [1] C-Atomen sind künstlich nach den bei dem Structurnachweis benutzten Reactionen gewonnen. Sie besitzen an sich kein besonderes Interesse und seien daher nicht einzeln besprochen. Ihre physikalischen Constanten sowie auch diejenigen der natürlichen Säuren sind in der Tabelle No. 14 (S. 312) enthalten.

Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ bildet als Glycerid einen Hauptbestandtheil des Lorbeerfetts [3] und wird am bequemsten durch Verseifung des im Handel befindlichen Lorbeeröls (des officinellen Oleum lauri unguinosum, durch Auspressen der Früchte von Laurus nobilis hergestellt) gewonnen [4]. Sie findet sich ferner in dem Fette der Pichurimbohnen [5], im Cocosöl [6], im Fanykallak-Fett [7], im Dikabrot [7] — den ölreichen Mandeln von Mangifera Gabonensis, welche an der westafrikanischen Küste eines der vorzüglichsten Nahrungsmittel der Eingeborenen darstellen, — ferner im Wallrath [8].

Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ wird am besten aus der Muskatbutter [9] — dem festen, durch Auspressen der Nüsse von Myristica moschata erhaltenen Oel, dessen Hauptbestandtheil das Glycerid der Myristinsäure (Myristin) bildet — gewonnen, oder aus dem Fett der Früchte anderer Myristica-Arten [10]. Kleine Mengen ihres Glycerids finden sich in der Butter und im Wallrath [11]. Auch das Dikabrot [7], das Oel von Canarium commune [7] und das Oel der Erdmandeln [12] enthalten die Myristinsäure als Glycerid.

Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ und **Stearinsäure** $C_{18}H_{36}O_2$ sind unter den höheren Fettsäuren bei weitem die wichtigsten. (Physik. Constanten [13] vgl. in der Tabelle Nr. 14 auf S. 312.) Ihre Glyceride, gemischt mit dem Glycerid der Oelsäure, sind die wesentlichsten Bestandtheile der thierischen Fette. Aus letzteren wird industriell als Kerzenmaterial ein Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure (Stearinkerzen) erzeugt. Die

[1] Schweizer, Ber. **17** c, 569. [2] Krafft, Ber. **12**, 1664, 1668.
[3] Marsson, Ann. **41**, 329. [4] Krafft, Ber. **12**, 1665.
[5] Stahmer, Ann. **53**, 390.
[6] Görgey, Ann. **66**, 303. — Oudemans, J. pr. **81**, 375.
[7] Oudemans, J. pr. **81**, 356; **99**, 409. [8] Heintz, J. pr. **66**, 43.
[9] Playfair, Ann. **37**, 152. — Krafft, Ber. **12**, 1669.
[10] Uricoechea, Ann. **91**, 369. — Reimer u. Will, Ber. **18**, 2011. — Noerdlinger, Ber. **18**, 2617.
[11] Heintz, J. pr. **66**, 38. [12] Hell u. Twerdomedoff, Ber. **22**, 1744.
[13] Ueber d. Schmelzpunkte vgl. Reissert, Ber. **23**, 2243.

genauere Kenntniss dieser Säuren verdankt man in erster Reihe der ausführlichen Untersuchung der Fette durch HEINTZ[1].

Die Palmitinsäure ist auch im Pflanzenreiche verbreitet. Das Palmöl enthält ihr Glycerid; hieraus wurde die Säure zuerst rein isolirt[2] und hat von diesem Vorkommen ihren Namen erhalten. Das „japanische Pflanzenwachs" besteht fast ausschliesslich aus dem Glycerid der Palmitinsäure und bildet das beste Ausgangsmaterial zu ihrer Gewinnung[3]. Myrica cerifera enthält viel freie Palmitinsäure neben dem Glycerid[4]. Das Glycerid findet sich ferner im Cocosnussöl[5] und im chinesischen Talg[6] (aus den Früchten von Stillingia sebifera).

Als Ester des Cetylalkohols findet sich die Palmitinsäure im Wallrath[7], als Ester des Myricylalkohols im Bienenwachs[8]; sie bildet ferner einen Hauptbestandtheil des Leichenwachs[9]. Erwähnt sei endlich ihre Entstehung beim Erhitzen von Cetylalkohol mit Kalikalk[10] (vgl. S. 169) und beim Schmelzen von Oelsäure mit Aetzkali[11].

Zur Gewinnung der Stearinsäure kann man die „Stearinsäure" des Handels benutzen, welche ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure darstellt; man fällt die heisse alkoholische Lösung von 4 Theilen derselben mit einer heissen alkoholischen Lösung von 1 Theil Magnesiumacetat; es wird fast reine stearinsaure Magnesia niedergeschlagen, aus welcher die freie Säure durch kochende Salzsäure abgeschieden, darauf durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Ein gutes Ausgangsmaterial stellt auch die aus Westafrika stammende „Sheabutter" — ein Pflanzenfett — dar[12]; dasselbe enthält von Fettsäuren ausschliesslich die Stearinsäure, daneben nur noch die leicht durch Abpressen von der Stearinsäure zu trennende Oelsäure.

Von grosser Wichtigkeit sind die Salze der Palmitinsäure und Stearinsäure; ihre Alkalisalze sind in den „Seifen" enthalten, und zwar in den weichen Seifen die Kalisalze, in den festen Seifen die Natronsalze. Diese Alkalisalze der höheren Fettsäuren sind in Wasser leicht löslich; in verdünnter Lösung aber erleiden sie eine theilweise Spaltung; es entsteht einerseits freies Alkali, andererseits ein schwerlösliches saures Salz, welches sich abscheidet und mit dem Wasser einen starken Schaum bildet. In diesem Verhalten ist die reinigende Wirkung der Seifen begründet; das freie Alkali wirkt auf die fettartigen, dem zu waschenden Objecte anhaftenden Körper lösend ein, der Schmutz wird dadurch losgelöst, und der Seifenschaum trägt durch Einhüllen des-

---

[1] J. pr. **66**, 1. [2] FRÉMY, Ann. **36**, 44.
[3] STAHMER, Ann. **43**, 335. — KRAFFT, Ber. **21**, 2265. — HELL u. JORDANOFF, Ber. **24**, 938.
[4] CHITTENDEN u. SMITH, Ber. **18 c**, 62. [5] OUDEMANS, J. pr. **81**, 375.
[6] MASKELYNE, J. pr. **65**, 287. [7] HEINTZ, J. pr. **66**, 19.
[8] BRODIE, Ann. **71**, 151. — NAFZGER, Ann. **224**, 251.
[9] EBERT, Ber. **8**, 775. [10] DUMAS u. STAS, Ann. **35**, 210.
[11] VARRENTRAPP, Ann. **35**, 210. [12] OUDEMANS, J. pr. **89**, 215.

selben zu seiner Entfernung bei. Die fettsauren Alkalien sind auch in Alkohol löslich. Die Salze der alkalischen Erden und der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich, zum Theil in Alkohol löslich. Die Bleisalze, welche auch direct durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser erhalten werden können, bilden die sogenannten „Pflaster".

Als Margarinsäure ist in den älteren Untersuchungen der Fette eine Säure der 17. Reihe $C_{17}H_{34}O_2$ beschrieben worden. HEINTZ[1] zeigte, dass diese sogenannte Margarinsäure ein Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure ist. Die normale Fettsäure der 17. Reihe (Schmelzpunkt 60°) wurde dann künstlich[2] erhalten (vgl. S. 335). Merkwürdig ist, dass sie später doch in der Natur — nämlich im Leichenwachs — aufgefunden worden ist[3]. — Neuerdings ist eine bei 55° schmelzende, vielleicht damit isomere Säure $C_{17}H_{34}O_2$ (Daturinsäure) aus dem Oel der Samen von Datura stramonium abgeschieden[4]. — Unter den Säuren der 18. Reihe verdient noch Erwähnung die synthetisch mittelst der Malonsäureester- und Acetessigester-Synthese durch zweimalige Einführung des Octylradicals erhaltene Dioctylessigsäure (Isostearinsäure)[5] $(C_8H_{17})_2CH\cdot CO_2H = C_{18}H_{36}O_2$; sie unterscheidet sich von der Stearinsäure durch den weit niedriger liegenden Schmelzpunkt 38·5°.

Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ wird aus dem Erdnussöl — dem Oel der Früchte von Arachis hypogaea — gewonnen[6]. Sie findet sich ferner im Cacaoöl[7] und in dem Fett aus den Fruchtkernen von Nephelium lappaceum[8].

Die Säuren mit mehr als 20 Kohlenstoffatomen. Eine Säure der 22. Reihe $C_{22}H_{44}O_2$ ist im Behenöl aufgefunden[9] und daher Behensäure genannt worden; in geringer Menge findet sie sich auch im Rüböl[10]. Sie entsteht ferner durch Reduction der Erucasäure[11] $C_{22}H_{42}O_2$ (vgl. Kap. 16) und besitzt daher höchstwahrscheinlich normale Structur. Unter 60 mm Druck siedet sie bei 306°.

Als Lignocerinsäure wird eine bei 80° schmelzende Säure der 24. Reihe $C_{24}H_{48}O_2$ bezeichnet, welche sich in freiem Zustande im Buchenholztheer-Paraffin findet[12]. Als Glycerid kommt sie im Erdnussöl vor[13]. — Säuren von derselben Zusammensetzung, aber niedrigerem Schmelzpunkt sind aus dem Oel der Früchte von Gingko biloba (Gingkosäure[14]), aus dem Carnaubawachs[15] und durch Oxydation von Paraffin[16] erhalten worden.

Eine Säure der 25. Reihe $C_{25}H_{50}O_2$ ist bei der Untersuchung des Fetts, welches den Inhalt der Analdrüsentaschen einer kranken Hyäne bildete, beobachtet und daher Hyänasäure genannt worden[17]; das Fett enthielt die Glyceride der Hyäna-, Palmitin- und Oelsäure.

Unter den höchsten Fettsäuren ist von erheblichem Interesse diejenige, welche in freiem Zustande einen Hauptbestandtheil des Bienenwachses (vgl. Kap. 10, Abschn. III) bildet. Sie ist **Cerotinsäure**[18] genannt. Ihre Zusammensetzung hat noch nicht mit voller Sicherheit ermittelt

[1] J. pr. **66**, 1. [2] HEINTZ, Ann. **102**, 257. — KRAFFT, Ber. **12**, 1672.
[3] EBERT, Ber. **8**, 775. [4] GÉRARD, Compt. rend. **111**, 305.
[5] GUTHZEIT, Ann. **204**, 11. — CONRAD u. BISCHOFF, Ann. **204**, 165.
[6] GÖSSMANN, Ann. **89**, 1. — SCHWEITZER, Ber. **17 c**, 569. — KREILING, Ber. **21**, 880.
[7] TRAUB, Ber. **16**, 1103. [8] OUDEMANS, Ztschr. Chem. **1867**, 256.
[9] VÖLCKER, Ann. **64**, 342. [10] REIMER u. WILL, Ber. **20**, 2389.
[11] REYCHLER, Bull. [3] **1**, 296. — STOHMANN, J. pr. [2] **42**, 378.
[12] HELL u. HERMANNS, Ber. **13**, 1713. [13] KREILING, Ber. **21**, 880.
[14] SCHWARZENBACH, Jb. **1857**, 529. [15] STÜRCKE, Ann. **223**, 307.
[16] POUCHET, Ber. **7**, 1453. [17] CARIUS, Ann. **129**, 168.
[18] BRODIE, Ann. **67**, 185.

werden können; sie gehört wahrscheinlich der 26. oder 27. Reihe an[1]. Die geringe Differenz, welche sich für die procentische Zusammensetzung der Säuren $C_{26}H_{52}O_2$ und $C_{27}H_{54}O_2$ ergiebt:

	$C_{26}H_{52}O_2$	$C_{27}H_{54}O_2$
C	78·78	79·02
H	13·00	13·17,

wird es begreiflich erscheinen lassen, dass diese Frage noch nicht endgültig erledigt worden ist. In der Zusammensetzung der Salze sind die Differenzen zwar etwas grösser, z. B.:

	$(C_{26}H_{51}O_2)_2Pb$	$(C_{27}H_{53}O_2)_2Pb$
C	62·58	63·21
H	10·23	10·30
Pb	20·76	20·19,

aber doch nicht gross genug, um die Entscheidung der Frage erheblich zu erleichtern. Für die Formel $C_{26}H_{52}O_2$ spricht der Umstand, dass alle genauer untersuchten natürlich vorkommenden höheren Fettsäuren eine gerade Zahl von Kohlenstoffatomen aufweisen, für die Formel $C_{27}H_{54}O_2$ andererseits der verhältnissmässig niedere Schmelzpunkt (78°), welcher — bei Annahme normaler Structur — auf die Zugehörigkeit zu einer unpaaren Reihe hindeutet (vgl. S. 310). — Die Cerotinsäure findet sich ferner als Cerylester im chinesischen Wachs[2] und im Wollschweiss[3]; auch bei der Oxydation von Paraffin[4] mit Chromsäure oder verdünnter Salpetersäure ist sie erhalten worden.

Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$ ist aus dem Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$ durch Schmelzen mit Kali- oder Natronkalk erhalten[5] (vgl. S. 169). Auch findet sie sich frei im Bienenwachs[6]. Unter den mit Sicherheit bekannten Fettsäuren ist die kohlenstoffreichste die Dicetylessigsäure[7] $(C_{16}H_{33})_2CH\cdot CO_2H = C_{34}H_{68}O_2$, welche mittelst der Malonsäureester-Synthese durch zweimalige Einführung des Cetylradicals erhalten ist; sie ist in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 69—70°.

Industrielle Bedeutung und Gewinnung der Fettsäuren.

Das erste Glied der Fettsäure-Reihe — die Ameisensäure — ist, obwohl ihre Darstellung aus Kohlenoxyd und Aetzalkalien (S. 314) einerseits, aus Oxalsäure und Glycerin (S. 316—317) andererseits leicht ausführbar und ergiebig ist, bislang nicht Gegenstand ausgedehnterer technischer Gewinnung geworden.

Die Gewinnung von Flüssigkeiten, welche **Essigsäure**[8] enthalten, ist dagegen schon in früherer Zeit in grösserem Massstab betrieben

[1] Nafzger, Ann. **224**, 248, 256. [2] Brodie, Ann. **67**, 199.
[3] Buisine, Bull. **42**, 201. [4] Gill u. Meusel, Ztschr. Chem. **1869**, 65.
[5] Brodie, Ann. **71**, 149. — Pieverling, Ann. **183**, 353. — Stürcke, Ann. **223**, 295.
[6] Nafzger, Ann. **224**, 249. [7] Guthzeit, Ann. **206**, 366.
[8] Näheres über die Technologie der Essigsäure vgl. in Ferd. Fischer's Handbuch der chem. Technologie (Leipzig 1889) S. 590—597. — Ost's Lehrb. d. techn. Chem. (Berlin 1890) S. 295 u. 466. — Artikel „Essigsäure" in Stohmann-Kerl's encyklopäd. Handb. d. techn. Chem. Bd. II (Braunschweig 1889).

worden. Handelte es sich früher hauptsächlich um die Herstellung von Flüssigkeiten, welche nur wenige Procente Essigsäure enthalten und als Speiseessig (Tafelessig) zur Verwendung bei der Zubereitung von Speisen, zum Conserviren von Früchten, Fleisch etc. bestimmt waren, so ist in neuerer Zeit daneben auch die Gewinnung der concentrirten Essigsäure und vieler essigsaurer Salze von erheblicher Bedeutung geworden.

Der Speiseessig wird durch Oxydation von verdünntem Aethylalkohol hergestellt. Die Reaction:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot OH + H_2O$$

kann im Laboratorium unter der Wirkung mannigfacher Oxydationsmittel — wie Chromsäure-Gemisch, Braunstein und Schwefelsäure, Ozon — ausgeführt werden. Auch der Sauerstoff der Luft bewirkt diese Oxydation in Gegenwart von Platinmohr oder platinirter Holzkohle schon bei wenig erhöhter Temperatur. Allein diese Methoden haben sich nicht für die industrielle Essigsäure-Gewinnung bewährt, da nach ihnen der Alkohol zum grossen Theil nur bis zum Acetaldehyd oxydirt wird.

Wenn man durch alkoholische Gährung erhaltene geistige Flüssigkeiten, wie Bier oder Wein, an der Luft stehen lässt, so werden sie bekanntlich sauer. Es beruht dies darauf, dass aus der Luft Pilzkeime (von Mycoderma aceti, Essigpilz) in die Flüssigkeit gelangen, welche an der Oberfläche der Flüssigkeit die Oxydation des Alkohols durch Uebertragung des Luftsauerstoffs bewirken und damit die sogenannte „Essiggährung“[1] einleiten; diese Pilzkeime finden in jenen Flüssigkeiten die zu ihrer Entwickelung nothwendigen Bestandtheile (Phosphate, Stickstoffverbindungen) vor, während letztere in reinem wässrigen Alkohol fehlen. Im Gegensatz zu jenen alkoholhaltigen Flüssigkeiten bleibt daher reiner verdünnter Alkohol an der Luft unverändert; es bedarf des Zusatzes der für den Pilz nothwendigen Nährstoffe, um die Essiggährung zu ermöglichen. Diese Essiggährung nun bietet den Weg, welcher sich als praktisch brauchbar für die Oxydation des Aethylalkohols zu Essigsäure in industriellem Massstab erweist. Je nach dem der Essiggährung unterworfenen Ausgangsmaterial bezeichnet man das gewonnene Produkt als Weinessig, Bieressig, Obstessig (aus vergohrenen Fruchtsäften) oder Branntweinessig. Man unterscheidet zwei Verfahrungsweisen in der industriellen Ausführung der Essiggährung: das ältere „französische oder Orléans-Verfahren“, welches hauptsächlich zur Erzeugung des Weinessigs aus Wein oder Weinabfällen in Frankreich dient, und die „Schnellessigfabrikation“, welche in Deutschland zur Erzeugung von Branntweinessig sehr verbreitet ist.

Bei dem Orléans-Verfahren benutzt man Fässer aus Eichenholz von 2 bis 4 Hektoliter Capacität; diese werden zunächst zu ein Drittel mit

---

[1] Vgl. Pasteur, Bull. **1861**, 94.

fertigem heissem Essig beschickt, um das Holz einzusäuern. Nun werden in Zwischenräumen von je 8 Tagen je 10 Liter Wein zugegeben, bis das Fass etwa zur Hälfte oder zu zwei Drittel angefüllt ist. Darauf wird der fertige Weinessig abgezogen, aber nicht vollständig; man lässt einen Theil im Fasse zurück, weil die Gegenwart von fertiger Essigsäure nothwendig für den normalen Verlauf der Essiggährung ist, und fügt nun von neuem alle 8 Tage 10 Liter Wein zu. Ein Fass kann mehrere Jahre in Gebrauch bleiben, bis endlich eine gründliche Reinigung nothwendig wird. — Die Essigbildung verläuft nach diesem Verfahren sehr langsam. Eine von Pasteur[1] vorgeschlagene Verbesserung des Verfahrens besteht darin, dass man auf eine flache Schicht einer Nährlösung, welche 2% Alkohol, 1% Essigsäure und eine kleine Menge von Nährsalzen enthält, den Essigpilz aussäet, und nun, nachdem der Essigpilz in lebhafte Entwickelung gerathen ist, täglich gewisse Mengen von Wein (oder Alkohol, mit Alkohol vermischtes Bier) zugiebt. Wenn die Säuerung nachlässt, zieht man den gesammten Essig ab und sammelt den Pilz, um ihn zu waschen und zu neuen Operationen zu benutzen.

Das Princip des 1823 von Schützenbach erfundenen Schnellessigverfahrens beruht darauf, dass das in Essig zu verwandelnde „Essiggut“ in möglichst innige Berührung mit der atmosphärischen Luft gebracht wird, indem man es in dünnen Strahlen einem aufsteigenden Luftstrom entgegenrinnen lässt. Es geschieht dies in den „Essigständern“ oder „Essigbildern“, von denen eine grössere Zahl sich in der „Essigstube“ befindet, deren Temperatur auf etwa 25° gehalten wird. Die Construction dieser Essigbilder erhellt aus Fig. 58. In die Wandung des Holzfasses *A*, welches eine Weite von 1—2 m, eine Höhe von 2—5 m besitzt und zwei Siebböden *B* und *C* enthält, sind etwa 20—30 cm hoch über dem unteren Siebboden eine Reihe von Luftzuglöchern (*a*) gebohrt. Auf den unteren Siebboden *B* werden Buchenholz-Hobelspähne gehäuft, welche den Raum des Essigbilders bis etwa 15—20 cm unter dem oberen Rand anfüllen. Der obere Siebboden *C* ist von zahlreichen Löchern von der Weite eines Gänsekiels, ferner von drei grösseren Bohrlöchern durchsetzt; durch die engeren Löcher hängen kurze Bindfäden an Knoten herab, in die drei weiteren Löcher sind Glasröhren (*b*) eingesetzt. In die Mitte des Deckels *D* ist ein rundes Loch eingeschnitten; durch dieses wird das Essiggut aufgegeben, tropft dann an den Bindfäden herab auf die Holz-

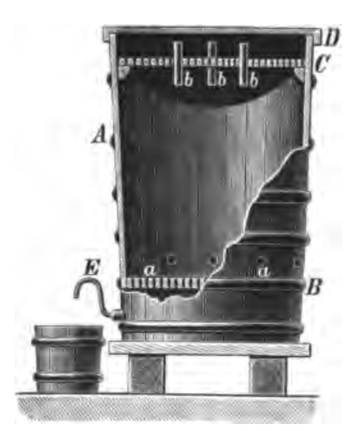


Fig. 58. Essigbilder.

[1] Compt. rend. 55, 28.

spähne und durchsickert diese, wobei die Essigbildung erfolgt. Der gebildete Essig gelangt in den Raum unter dem Siebboden *B* und fliesst daraus continuirlich durch den Schwanenhals *E* ab. Der Flüssigkeit entgegen strömt Luft durch die Zuglöcher *a* ein und tritt durch die Glasröhren *b* und die Oeffnung im Deckel *D* aus; durch die im Inneren des Essigbilders sich entwickelnde Wärme wird der aufsteigende Luftstrom, wie in einer Esse, unterhalten.

Die Essigbilder werden vor dem Gebrauch „eingesäuert", indem man warmen Essigsprit hineingiesst und sie nun 24 Stunden bedeckt stehen lässt. Darauf kann der Betrieb beginnen, bei welchem es hauptsächlich auf geregelte Luftzufuhr, geregeltes Aufgiessen des Essiggutes, gleichmässige Benetzung der Holzspähne und Einhalten der richtigen Temperatur ankommt. Die Temperatur muss durch eingesetzte Thermometer beobachtet und durch Vermehrung oder Verminderung des Essiggutes oder der Luftzufuhr regulirt werden; sie soll etwa 35° betragen; bei höherer Temperatur ist der Verlust durch Verdunstung zu gross, bei niederer Temperatur wird die Oxydation zu langsam; sie hört bei 10° überhaupt auf. Als „Essiggut" giebt man einen 6—10 procentigen Sprit auf, welcher mit 20% fertigem Essig, zuweilen auch mit Bier oder Malzauszug — als Nährstoff für den Pilz — versetzt wird. Letzterer Zusatz ist indessen unnöthig und sogar wenig empfehlenswerth, da er zur Bildung schleimiger, im Betrieb sehr hinderlicher Absätze Anlass giebt; die Buchenholzspähne reichen als Nährboden für den Pilz vollkommen aus. Stärkerer Alkohol ist nicht verwendbar, weil er den Essigpilz tödtet. Die Oxydation wird in der Regel nicht in einem Essigständer zu Ende geführt, sondern man lässt den noch stark alkoholhaltigen Ablauf des ersten Ständers einen zweiten und eventuell noch mehrere Ständer passiren, bis man einen nur noch einige Zehntel Procent Alkohol enthaltenden Essig erhält. Vollständig darf man den Alkohol nicht oxydiren, weil der Essigpilz bei Abwesenheit von Alkohol die Essigsäure zu Kohlensäure und Wasser verbrennt. Infolge theilweiser Verdunstung und anderer Umstände arbeitet man gewöhnlich mit einem Verlust von 20—25%; doch kann der Verlust bei unregelmässigem Betrieb, namentlich wenn die Essigbilder zu heiss werden, bedeutend grösser sein. Störend auf den Betrieb wirken auch zuweilen die Essigaale (Anguillula aceti), Fadenwürmer von 1—2 mm Länge, welche oft massenhaft auftreten, fast niemals ganz fehlen und dem Essigpilz den Sauerstoff der Luft streitig machen.

Der Weinessig enthält 6—8% Essigsäure, daneben die mineralischen Bestandtheile des Weines und Bouquetstoffe, welche ihm angenehmen Geruch und Geschmack verleihen und ihn als Speiseessig besonders beliebt machen. Er ist gelb oder röthlich gefärbt. Branntweinessig enthält wenig fremde Stoffe und ist farblos, doch wird er in der Regel durch gebrannten Zucker (Zuckercouleur) gefärbt, um ihn dem Weinessig ähnlich zu machen; sein Essigsäuregehalt beträgt 3—8%.

Der durch Essiggährung erhaltene Essig wird fast ausschliesslich als Speiseessig, ferner bei der Herstellung von Bleiweiss verwendet. Um concentrirtere Essigsäure und essigsaure Salze zu gewinnen, bedient man sich des Holzessigs. Schon bei der Besprechung der Holzgeist-Gewinnung (S. 169) ist erwähnt worden, dass durch trockene Destillation des Holzes neben Theer ein wässriges Destillat gebildet wird, welches ausser anderen Verbindungen erhebliche Mengen von Essigsäure enthält. Der Säuregehalt dieses Holzessigs ist bei der Verarbeitung von Laubhölzern grösser, als bei der Verarbeitung von Nadelhölzern [1]. Indem man den Holzessig destillirt und die Dämpfe durch Kalkmilch streichen lässt, erhält man eine Lösung von essigsaurem Kalk, welche nun in eisernen Pfannen eingedampft wird. Die sich hierbei als Schaum abscheidenden Phenole und theerigen Verunreinigungen werden abgeschöpft. Der trockene, grau gefärbte holzessigsaure Kalk kommt unter der Bezeichnung „Weisskalk" in den Handel und wird namentlich in grosser Menge aus Nordamerika eingeführt. Zur Gewinnung von concentrirter wässriger Essigsäure wird er mit concentrirter Salzsäure, unter Vermeidung eines Säure-Ueberschusses, aus kupfernen Blasen destillirt; die erhaltene Säure wird dann durch Destillation über Kaliumbichromat oder Kaliumpermanganat, am besten aus Silberretorten, gereinigt. Reiner Eisessig wird aus Natriumacetat, das durch Krystallisation gereinigt, dann entwässert wird, gewonnen, indem man dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure destillirt.

Ausser der Essigsäure sind im Holzessig noch die folgenden Säuren nachgewiesen worden: Ameisensäure, Propionsäure (in verhältnissmässig erheblicher Menge), normale Buttersäure und Valeriansäure, Crotonsäure und Angelicasäure [2]; ferner findet sich darin Valerolacton.

Die Gewinnung der Essigsäure aus Holz ist gegenwärtig viel bedeutender, als die Darstellung durch Essiggährung. Freie Essigsäure findet Verwendung in der Pharmacie und in der Farben-Industrie. Grosse Mengen von essigsauren Salzen, namentlich des Thonerde-, Eisen- und Chromsalzes, werden in der Färberei verbraucht.

Von den Homologen der Essigsäure finden die Buttersäure und Valeriansäure beschränkte Verwendung zur Gewinnung von Estern für Parfumerie-Zwecke (vgl. Kapitel 10, Abschn. III.).

Unter den höheren Fettsäuren sind wieder die Palmitinsäure und Stearinsäure Gegenstand einer bedeutsamen Industrie. Sie werden in grossen Mengen gewonnen, um als Material für Kerzen verwendet zu werden. Man stellt sie durch Verseifung der Fette dar; die Processe, welche die Industrie hierzu anwendet, werden bei der Technologie der Fette (vgl. Kap. 21) eingehender besprochen werden.

---

[1] Senff, Ber. **18**, 60.

[2] Anderson, Jb. **1866**, 310. — Barré, Compt. rend. **68**, 1222. — Krämer u. Grodzki, Ber. **11**, 1356.

Zehntes Kapitel.

Derivate der Fettsäuren.

(Uebersicht über die Säurederivate. Säurechloride. Säureanhydride. Ester. Thiosäuren. Säureamide. Amidchloride, Imidchloride, Imidoäther und Thioamide. Amidine und Amidoxime.)

Uebersicht über die Säurederivate.

Aus den Alkoholen sahen wir eine grosse Zahl von Verbindungsklassen (Kapitel 3—7) dadurch hervorgehen, dass entweder nur das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe oder die Hydroxylgruppe ganz durch andere Atome bezw. Radicale ersetzt wurde. Analoger Veränderungen sind die Carbonsäuren fähig und werden dadurch ebenfalls zum Mittelpunkt einer grösseren Anzahl von Körpergruppen.

Der Umwandlung eines Alkohols in ein Halogenalkyl:

$$C_2H_5 \cdot OH \longrightarrow C_2H_5 \cdot Cl$$

entspricht der Uebergang der Carbonsäuren in ihre Halogenide:

$$CH_3 \cdot CO \cdot OH \longrightarrow CH_3 \cdot CO \cdot Cl.$$

Die Beziehungen der Alkohole zu den Aethern:

$$C_2H_5 \cdot OH \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> O$$

finden sich wieder in dem Verhältniss von Säurehydraten und Säureanhydriden:

$$CH_3 \cdot CO \cdot OH \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix} \!\!> O.$$

Die Ester, welche man von den Alkoholen durch Vertretung des Hydroxylwasserstoffatoms mittelst der Säureradicale ableiten kann, lassen sich mit gleichem Recht als Säurederivate anprechen, entstanden durch Eintritt von Alkoholradicalen in die Hydroxylgruppe der Säuremolecüle:

$$CH_3 \cdot CO \cdot OH \longrightarrow CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5.$$

Den durch Combination der Alkoholradicale mit Schwefelatomen entstehenden Mercaptanen, Sulfiden und Disulfiden:

$$C_2H_5 \cdot SH, \quad \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> S, \quad \begin{matrix} C_2H_5 - S \\ | \\ C_2H_5 - S \end{matrix}$$

sind analog die Thiosäuren, Thiosäureanhydride und Disulfide der Säureradicale:

$$CH_3 \cdot CO \cdot SH, \quad \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix} \!\!> S, \quad \begin{matrix} CH_3 - CO - S \\ | \\ CH_3 - CO - S \end{matrix}.$$

In demselben Verhältniss wie ein Alkohol zu dem entsprechenden primären Amin:

$$C_2H_5\cdot OH \longrightarrow C_2H_5\cdot NH_2$$

steht die Carbonsäure zu ihrem Säureamid:

$$CH_3\cdot CO\cdot OH \longrightarrow CH_3\cdot CO\cdot NH_2.$$

In den erwähnten Verbindungsformen findet sich das Säureradical (der „Acylrest", vgl. S. 304), dessen Verbindung mit der Hydroxylgruppe das Molecül des Säurehydrats darstellt, unverändert wieder. Wie die Derivate der Alkoholradicale unter dem Sammelnamen der Alkylverbindungen zusammengefasst werden konnten, so ist für alle obigen Körpergruppen die allgemeine Bezeichnung „Acylverbindungen" zutreffend.

Als Säurederivate pflegt man aber noch eine Reihe von Verbindungsklassen zu bezeichnen, welche das unveränderte Säureradical nicht mehr enthalten, welche sich vielmehr von den Carbonsäuren ableiten, indem auch das Sauerstoffatom des Acylrestes durch andere Atome oder Gruppen vertreten wird. Hierher gehören:

die Amidchloride, wie $CH_3\cdot CCl_2\cdot NH_2$

Imidchloride, „ $CH_3\cdot CCl{:}NH$

Thioamide, „ $CH_3\cdot CS\cdot NH_2$

Imidoäther, „ $CH_3\cdot C\begin{cases} NH \\ O\cdot C_2H_5 \end{cases}$

Amidine, „ $CH_3\cdot C\begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases}$

Amidoxime, „ $CH_3\cdot C\begin{cases} N\cdot OH \\ NH_2 \end{cases}$.

All' diesen Verbindungen ist ein dreiwerthiges Radical von der allgemeinen Zusammensetzung:

$$C_nH_{2n+1}\cdot C\equiv$$

gemeinsam, von welchem das Säurehydrat selbst sich durch Hinzutritt eines Sauerstoffatoms und einer Hydroxylgruppe ableitet:

$$C_nH_{2n+1}\cdot C\begin{cases} O \\ OH \end{cases}.$$

Für die Nomenclatur der zu jenen Gruppen gehörigen Verbindungen erweist es sich oft als zweckmässig, sie auf diese dreiwerthigen Radicale zu beziehen. Man charakterisirt letztere durch die Endung „enyl"[1]; es wird also

das Radical: $HC\equiv$ als Methenyl

„ „ $CH_3\cdot C\equiv$ „ Aethenyl

„ „ $C_2H_5\cdot C\equiv$ „ Propenyl etc.

[1] Vgl. A. W. Hofmann, J. pr. 97, 270. Anm.

bezeichnet; die Verbindung $H\cdot C\langle{}^{NH_2}_{NH_2}$ erhält den Namen Methenylamidin, $CH_3\cdot C\langle{}^{N\cdot OH}_{NH_2}$ Aethenylamidoxim etc.

Die Berechtigung, alle diese Körpergruppen als Säurederivate im engeren Sinne zusammenzufassen, ergiebt sich aus den genetischen Beziehungen, welche zwischen ihnen und den Säurehydraten bestehen. Aus den Säurehydraten meist durch einfache Reactionen darstellbar, lassen sich alle jene Verbindungen unter Aufnahme von Wasser derart spalten, dass das Säurehydrat wieder zurückgebildet wird. Die folgenden Gleichungen stellen diesen Vorgang der „Verseifung" in einigen Fällen dar:

$$CH_3\cdot CO\cdot Cl + H\cdot OH = HCl + CH_3\cdot CO\cdot OH$$

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO \\ CH_3\cdot CO \end{matrix}\rangle O + H\cdot OH = \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot OH \\ + \\ CH_3\cdot CO\cdot OH \end{matrix}$$

$$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 + H\cdot OH = CH_3\cdot CO\cdot OH + OH\cdot C_2H_5$$

$$CH_3\cdot CO\cdot NH_2 + H\cdot OH = CH_3\cdot CO\cdot OH + NH_3$$

$$CH_3\cdot C\langle{}^{NH}_{O\cdot C_2H_5} + 2H_2O = CH_3\cdot C\langle{}^{O}_{OH} + NH_3 + OH\cdot C_2H_5$$

$$CH_3\cdot C\langle{}^{NH}_{NH_2} + 2H_2O = CH_3\cdot C\langle{}^{O}_{OH} + 2NH_3.$$

Diese Rückbildung der Säuren wird bei einigen Verbindungen, z. B. den Säurechloriden und vielen Anhydriden, schon durch die Einwirkung des Wassers in der Kälte, in allen anderen Fällen durch Erhitzen mit Alkalien oder Säuren bewirkt.

I. Halogenide der Säureradicale.

A. Chloride: $C_nH_{2n+1}\cdot COCl$.

Bildungsweisen. Eine allgemeine, zuerst von CAHOURS[1] 1846 in der aromatischen Reihe benutzte Methode zur Umwandlung von Carbonsäuren in ihre Chloride besteht in der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Säurehydrat. Auch in der Fettsäurereihe ist dies Verfahren für die höheren Glieder (Laurinsäure etc.), deren Chloride hoch genug sieden, um sich leicht von dem gleichzeitig entstehenden Phosphoroxychlorid trennen zu lassen, mit Vortheil verwendbar, z. B.:

$$C_{11}H_{23}\cdot CO\cdot OH + PCl_5 = C_{11}H_{23}\cdot CO\cdot Cl + POCl_3 + HCl.$$

Man bringt Phosphorpentachlorid und die zerriebene Säure in äquivalenten Mengen zusammen, unterstützt die Reaction durch kurzes Er-

[1] Ann. 60, 255; 70, 39.

wärmen auf dem Wasserbade und verjagt das Phosphoroxychlorid durch Erhitzen im luftverdünnten Raum (zuletzt unter ca. 15 mm Druck bis gegen 150°); der Rückstand besteht aus fast reinem Säurechlorid, welches eventuell noch durch Destillation im Vacuum völlig gereinigt werden kann[1].

Die ersten Fettsäurechloride gewann GERHARDT[2] 1853 durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Alkalisalze der Säuren:

$$POCl_3 + 2KO \cdot CO \cdot CH_3 = PO_3K + KCl + 2Cl \cdot CO \cdot CH_3$$

— eine Methode, welche heute kaum noch angewendet wird.

Zur Darstellung der niederen Fettsäurechloride (Acetylchlorid, Propionylchlorid) benutzt man gegenwärtig allgemein die Einwirkung von Phosphortrichlorid[3] auf die Säurehydrate, z. B.:

$$3CH_3 \cdot CO \cdot OH + 2PCl_3 = 3CH_3 \cdot COCl + 3HCl + P_2O_3.$$

Die Einwirkung wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet und verläuft ruhig. Aus dem Reactionsprodukt gewinnt man das Chlorid durch Abdestilliren, während die phosphorige Säure im Rückstand bleibt. Liegt der Siedepunkt des darzustellenden Chlorids dem des Phosphortrichlorids (79°) nahe, so dass eine Trennung von etwas unverbrauchtem Phosphorchlorür durch Rectificiren nicht angeht, so verwendet man zweckmässig einen mässigen Ueberschuss des Säurehydrats, damit sicher alles Phosphorchlorür zersetzt wird.

Darstellung von Acetylchlorid $CH_3 \cdot CO \cdot Cl$: Man giebt in der Kälte zu 7 Th. Eisessig 6 Th. Phosphortrichlorid, erwärmt gelinde auf etwa 40° und wartet ab, bis die nun eintretende Salzsäure-Entwickelung nachlässt. Darauf destillirt man das Acetylchlorid ab und reinigt es durch einmalige Rectification; sein Siedepunkt liegt bei 51°. Da das Acetylchlorid, wie alle Säurechloride, aus der Luft begierig Wasser anzieht, um in Essigsäure und Salzsäure überzugehen (vgl. S. 348), verhütet man zweckmässig während der Darstellung den Zutritt feuchter Luft, indem man es in einer Vorlage auffängt, welche mit der äusseren Luft nur durch ein Chlorcalciumrohr communicirt.

Säurechloride entstehen auch direct durch Wasserentziehung aus Säurehydraten und Chlorwasserstoff:

$$CH_3 \cdot CO \cdot OH + HCl = H_2O + CH_3 \cdot CO \cdot Cl,$$

wenn man in ein Gemisch des Säurehydrats mit Phosphorpentoxyd Chlorwasserstoff einleitet[4]. Die Constatirung dieser praktisch bedeutungslosen Bildungsweise ist in theoretischer Beziehung wichtig; denn es ergiebt sich daraus eine Erklärung für die sehr häufig angewendete Methode, eine Carbonsäure in Ester überzuführen, indem man in ein Gemisch der Säure mit einem Alkohol Chlorwasserstoff einleitet; vermuthlich bildet sich hierbei infolge der wasserentziehenden Wirkung des im Ueberschuss verwendeten Alkohols zunächst das Säurechlorid als Zwischenprodukt (vgl. Abschn. III dieses Kapitels).

[1] KRAFFT u. BÜRGER, Ber. **17**, 1378. [2] Ann. **87**, 63.
[3] BÉCHAMP, J. pr. **65**, 495; **68**, 489. — THORPE, Journ. Soc. **37**, 186.
[4] FRIEDEL, Compt. rend. **68**, 1557. — DEMOLE, Ber. **10**, 1790.

Allgemeine Charakteristik. Die Reihe der Säurechloride fängt erst mit dem Acetylchlorid $CH_3 \cdot COCl$ an, denn alle Versuche zur Gewinnung eines Formylchlorids $H \cdot CO \cdot Cl$ sind bisher erfolglos geblieben; dasselbe scheint nicht existenzfähig zu sein; in den Reactionen, welche zu seiner Bildung führen sollten, erhält man statt dessen Kohlenoxyd und Salzsäure: $H \cdot CO \cdot Cl = CO + HCl$.

Das Acetylchlorid und seine niederen Homologen sind bewegliche farblose Flüssigkeiten von sehr stechendem Geruch, welche an der Luft stark rauchen, da die Luftfeuchtigkeit sie unter Bildung von Salzsäure zersetzt (vgl. unten). Sie sind unzersetzt destillirbar. Wie der Siedepunkt der Alkylchloride weit unter demjenigen der entsprechenden Alkohole liegt, so sind auch die Säurechloride stets weit leichter flüchtig als die zugehörigen Säurehydrate; der Eintritt des Chloratoms an Stelle der Hydroxylgruppe führt in beiden Fällen eine erhebliche Herabsetzung der Siedetemperatur herbei. Die hochmolecularen Säurechloride sind selbst im Vacuum nicht mehr ganz ohne Zersetzung destillirbar; sie sind krystallisirbar, in kaltem Aether und Ligroïn leicht löslich und rauchen schwach an der Luft. In Wasser sind die Säurechloride als solche nicht löslich; sie werden indess vom Wasser rasch unter Bildung von Salzsäure und dem zugehörigen Säurehydrat zersetzt, und es entstehen somit beim Vermischen der niederen Chloride mit Wasser, da die entsprechenden Hydrate in Wasser löslich sind, klare Lösungen. Siedepunkt und spec. Gew. einer grösseren Reihe von Säurechloriden s. in der Tabelle Nr. 17 auf S. 352.

Das chemische Verhalten der Säurechloride ist besonders charakterisirt durch die ausserordentlich leichte Beweglichkeit des Chloratoms. Wasser zersetzt die niederen Glieder augenblicklich und mit explosionsartiger Heftigkeit:

$$CH_3 \cdot CO \cdot Cl + H \cdot OH = CH_3 \cdot CO \cdot OH + HCl;$$

wie sich hier neben Salzsäure das Säurehydrat bildet, so entsteht bei der Zersetzung mit Alkoholen ein Säureester:

$$CH_3 \cdot CO \cdot Cl + H\,O \cdot C_2H_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + HCl.$$

Ammoniak wirkt ebenfalls lebhaft ein und bewirkt die Bildung des Säureamids:

$$CH_3 \cdot CO \cdot Cl + NH_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + HCl.$$

Mit den Salzen organischer Säuren tritt leicht Reaction unter Bildung eines Anhydrids ein:

$$CH_3 \cdot CO \cdot Cl + Na\,O \cdot CO \cdot CH_3 = NaCl + CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3.$$

Diesen Reactionen könnte eine grosse Zahl anderer angereiht werden, in denen ebenfalls das Säureradical durch Vermittelung des Chlorids in neue Verbindungsformen übergeführt wird. Durch diese Reactionsfähigkeit gewinnen die Säurechloride für die Zwecke der Synthese eine ähnliche Bedeutung, wie sie den Halogenalkylen zukommt (vgl. S. 185).

Wie die letzteren als Transporteure der Alkoholradicale (Alkylirungsmittel) eine vielseitige Verwendung finden, so sind die Säurechloride vortreffliche Ueberträger der Säureradicale (Acylirungsmittel). Gegenüber den Säurechloriden erscheinen die Halogenalkyle fast träge; denn während die Alkylirungsprocesse mit Hülfe der letzteren meist erst in der Wärme eintreten und längerer Zeit zu ihrer Vollendung bedürfen, tritt die Acylirung durch die Säurechloride in der Regel schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und ist in kurzer Zeit beendigt. An dem elektropositiven Alkylrest haftet das elektronegative Chloratom weit fester, als an dem elektronegativen Säureradical.

Unter den Fettsäurechloriden ist das wichtigste Glied das Acetylchlorid (Darstellung s. S. 347, physikal. Eigensch. s. Tabelle Nr. 17 auf S. 352); es ist eines der am häufigsten gebrauchten organischen Reagentien. Man bedient sich desselben namentlich, um rasch zu entscheiden, ob eine Verbindung von noch unbekannter Constitution acylirbare Wasserstoffatome enthält oder nicht. In allen Alkoholen und Phenolen wird das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe, in den Mercaptanen das Wasserstoffatom der SH-Gruppe, in den primären und secundären Aminen der an Stickstoff gebundene Wasserstoff bei der Behandlung mit Acetylchlorid durch die Acetylgruppe ersetzt, indem gleichzeitig Chlorwasserstoff austritt. Verbindungen dagegen, welche den Sauerstoff ätherartig, den Schwefel sulfidartig, den Stickstoff tertiär gebunden enthalten, sind gegen Acetylchlorid indifferent. So kann die rasch und mit einer kleinen Substanzmenge auszuführende Prüfung des Verhaltens gegen Acetylchlorid oft wichtige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitutionsfrage liefern.

B. Bromide[1]: $C_nH_{2n+1}\cdot COBr$.

Die Säurebromide besitzen viel geringere Wichtigkeit als die Säurechloride; sie werden nur selten angewendet. Man gewinnt sie ebenfalls durch Einwirkung von Phosphorverbindungen des Broms auf die Säurehydrate. Aehnlich wie bei der Darstellung der Bromalkyle, braucht man nicht fertigen Bromphosphor anzuwenden, sondern kann denselben während der Reaction entstehen lassen, indem man Brom zu einem Gemisch des Säurehydrats mit rothem Phosphor langsam zufliessen lässt.

Acetylbromid $CH_3\cdot COBr$ siedet bei 81°; Propionylbromid $C_2H_5\cdot COBr$ siedet bei 104° und besitzt bei 9·5° das spec. Gew. 1·52.

Eine gewisse Bedeutung besitzen die Säurebromide für die Gewinnung der durch Brom substituirten Fettsäuren. In den Bromiden lassen sich die Wasserstoffatome des Alkylrestes viel leichter substituiren, als in den Säurehydraten. Um also z. B. Brompropionsäure, $CH_3\cdot CHBr\cdot CO_2H$, zu gewinnen, bromirt man zweckmässig Propionylbromid, $CH_3\cdot CH_2\cdot COBr$, statt der Propionsäure selbst[2]. Die Bromide werden für diesen Zweck nicht rein dargestellt; man lässt zu dem Gemisch von Säure-

---

[1] Ritter, Ann. **95**, 208. — Gal, Ann. **129**, 53. — Sestini, Bull. **11**, 468. — Henriot, Ann. ch. [5] **17**, 83. — Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. **3**, 387. — Béchamp, J. pr. **68**, 492.

[2] Hell, Ber. **14**, 891; **21**, 1726. — Urech, Ber. **13**, 1688. — Volhard, Ann. **242**, 161.

hydrat und rothem Phosphor successive so viel Brom tropfen, dass sich zunächst das Bromid bildet, und dann die Substitution durch Brom eintritt (vgl. d. Kap. „Halogenderivate der Carbonsäuren").

C. Jodide[1]: $C_nH_{2n+1}\cdot COJ$.

Die Säurejodide sind nur wenig untersucht; man erhält sie durch Einwirkung von Jodphosphor auf die Säureanhydride oder die Alkalisalze der Säuren. Es sind schwere, an der Luft rauchende Flüssigkeiten; von Wasser uud Alkohol werden sie analog den Chloriden und Bromiden zersetzt. Acetyljodid $CH_3\cdot COJ$ siedet bei 108° und besitzt bei 17° das spec. Gew. 1·98.

Die Säurecyanide, wie Acetylcyanid $CH_3\cdot CO\cdot CN$, werden als Nitrile von α-Ketonsäuren, wie $CH_3\cdot CO\cdot CO_2H$, später besprochen werden.

II. Säureanhydride.

Bildungsweisen. Anhydride der Fettsäuren wurden zuerst von GERHARDT[2] im Verlauf seiner wichtigen Untersuchungen über die wasserfreien organischen Säuren (1853), die ihn zur Aufstellung der Typentheorie (vgl. S. 54—55) führten, und von CHIOZZA[3] gewonnen. GERHARDT benutzte zu ihrer Darstellung hauptsächlich die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die im Ueberschuss angewendeten Alkalisalze der Säuren (vergl. S. 347). Man kann sich diese Reaction in zwei Processe getrennt denken; zunächst entsteht nach der Gleichung:

$$POCl_3 + 2KO\cdot CO\cdot CH_3 = PO_3K + KCl + 2Cl\cdot CO\cdot CH_3$$

das Säurechlorid, und dieses wirkt nun auf den noch unangegriffenen Theil des Salzes unter Bildung des Anhydrids ein:

$$CH_3\cdot CO\cdot O\boxed{K + Cl}\cdot CO\cdot CH_3 = KCl + CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3.$$

Gegenwärtig bereitet man zur Gewinnung der Anhydride meist zunächst das reine Säurechlorid und lässt letzteres in einer besonderen Operation auf das entwässerte Natriumsalz der Säure einwirken (vgl. S. 351 die Darstellung des Essigsäureanhydrids).

Auch durch Wechselwirkung zwischen Säurechlorid und Säurehydrat:

$$CH_3\cdot CO\cdot O\boxed{H + Cl}\cdot CO\cdot CH_3 = HCl + CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$$

entstehen die Anhydride; dieser Process erfordert indessen lange Einwirkungszeit und erfolgt auch dann nur unvollständig[4].

Für die Gewinnung der Anhydride ist ferner empfohlen worden das Ueberleiten von Phosgen ($COCl_2$) über die erhitzten Alkalisalze der Fettsäuren[5]:

$$2CH_3\cdot CO\cdot ONa + COCl_2 = (CH_3\cdot CO)_2O + CO_2 + 2NaCl$$

---

[1] GUTHRIE, Ann. **103**, 335. — CAHOURS, Ann. **104**, 111.
[2] Ann. **87**, 57 u. 149. [3] Ann. **84**, 107; **85**, 229; **86**, 259.
[4] Vgl. ANSCHÜTZ, Ann. **226**, 5.
[5] HENTSCHEL, Ber. **17**, 1285. — HOFMANN und SCHOETENSACK, Ber. **17c**, 623.

und die Reaction der Säurechloride auf das Bleinitrat[1]:

$$2CH_3\cdot CO\cdot Cl + Pb(NO_3)_2 = (CH_3\cdot CO)_2O + PbCl_2 + N_2O_4 + O.$$

Durch directe Wasserentziehung aus den Säurehydraten mittelst Phosphorpentoxyd:

$$2CH_3\cdot CO\cdot OH = (CH_3\cdot CO)_2O + H_2O$$

entstehen die Anhydride zwar, aber nur in sehr geringer Ausbeute[2].

Gemischte Säureanhydride[3], welche zwei verschiedene Säureradicale enthalten, können durch die Einwirkung des Chlorids einer Säure auf das Salz einer anderen Säure:

$$C_{20}H_{39}O\cdot OK + Cl\cdot CO\cdot CH_3 = KCl + \begin{matrix} C_{20}H_{39}O \\ C_2H_3O \end{matrix}\Big\rangle O$$

oder auch durch kurzes Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit einer höheren Fettsäure:

$$\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\Big\rangle O + C_5H_9O\cdot OH = \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_5H_9O \end{matrix}\Big\rangle O + C_2H_3O\cdot OH$$

erhalten werden.

Ueber Anhydride, welche neben Fettsäureradicalen die Radicale anorganischer Säuren enthalten, wie z. B. $Si(O\cdot C_2H_3O)_4$, Kieselessigsäureanhydrid, vgl. die Original-Literatur[4].

Darstellung von Essigsäureanhydrid: Man lässt zu 1 Th. entwässertem und fein gepulvertem Natriumacetat 1 Th. Acetylchlorid unter Kühlung zutropfen, erwärmt dann zunächst einige Zeit gelinde und destillirt darauf das Anhydrid auf dem Sandbade oder mit freier Flamme ab; aus dem Destillat gewinnt man durch Rectificiren reines Essigsäureanhydrid, dessen Siedepunkt bei 136° liegt.

Allgemeine Charakteristik. Das Anhydrid der Ameisensäure konnte bisher ebenso wenig wie das Chlorid (vgl. S. 348) gewonnen werden. Die Anhydride der Essigsäure und ihrer niederen Homologen sind farblose, destillirbare Flüssigkeiten von scharfem Geruch; die hochmolecularen Anhydride sind feste Substanzen. Die Anhydride sind unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Ihr Siedepunkt liegt höher als derjenige der entsprechenden Säurehydrate. Die Tabelle Nr. 17 auf S. 352 enthält die physikalischen Eigenschaften mehrerer Säurechloride und Säureanhydride.

Die gemischten Anhydride, wie $C_2H_3O\cdot O\cdot C_6H_{11}O$, besitzen keinen constanten Siedepunkt; sie zersetzen sich bei der Destillation in Anhydride mit gleichen Radicalen.

Die Säureanhydride sind gegen Wasser ziemlich beständig, und ihre Beständigkeit wächst mit zunehmendem Moleculargewicht. Essigsäure-

---

[1] Lachowicz, Ber. 17, 1281; 18, 2990.
[2] Gal und Étard, Ber. 9, 444.
[3] Tassinari, Ber. 11, 2031. — Autenrieth, Ber. 20, 3187.
[4] Tommasi, Ber. 7, 826. — Menschutkin, Ann. 133, 317; 136, 254. — Kämmerer u. Carius. Ann. 131, 165. — Friedel u. Ladenburg, Ann. 145, 174. — Bertrand, Bull. 33, 252.

Tabelle Nr. 17.

Name der entsprechenden Säure	Formel des Säureradicals R.	Säurechlorid: R·Cl			Säureanhydrid: R_2O		
		Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht	Schm.-punkt	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
Essigsäure[1,2,8,9]	CH_3·CO-	—	+ 51°	1·105 (20°)	—	136°	1·080 (15°
Propionsäure[1,9—12] . . .	C_2H_5·CO-	—	78°	1·065 „	—	167°	1·017 (15°
Norm. Buttersäure[1,4,5,13]	C_3H_7·CO-	—	101°	1·028 „	—	192°	0·978 (12·5
Isobuttersäure[1,6,14,15] . .	C_3H_7·CO-	—	92°	1·018 „	—	182°	0·958 (16·5
Isovaleriansäure[1,7,16] . .	C_4H_9·CO-	—	115°	0·989 „	—	215°	—
—	—	—	—	—	—	—	—
Oenanthsäure[17,18]	C_6H_{13}·CO-	—	—	—	—	268—271°	0·932 (21°
Caprylsäure[8]	C_7H_{15}·CO-	—	83°	—	—	—	—
Pelargonsäure[8,16,19] . .	C_8H_{17}·CO-	—	98°	—	+ 5°	—	—
Caprinsäure[8]	C_9H_{19}·CO-	—	114°	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
Laurinsäure[20]	$C_{11}H_{23}$·CO-	—17°	142·5°	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
Myristinsäure[20]	$C_{13}H_{27}$·CO-	—1°	168°	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
Palmitinsäure[20,21]	$C_{15}H_{31}$·CO-	+ 12°	192·5°	—	+ 64°	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
Stearinsäure[20]	$C_{17}H_{35}$·CO-	+ 23°	215°	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
Arachinsäure[22]	$C_{19}H_{39}$·CO-	66—67°	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
Lignocerinsäure[23]	$C_{23}H_{47}$·CO-	48—50°	—	—	—	—	—

(Siedepunkte von Caprylsäure bis Stearinsäure: unter 15 mm Druck)

Citate zu der Tabelle Nr. 17: [1] Brühl, Ann. **203**, 1. — [2] Thorpe, Journ. Soc. **37**, 188. — [3] Krafft u. Koenig, Ber. **23**, 2384. — [4] Burcker, Ann. ch. [5] **26**, 468. — [5] Linnemann, Ann. **161**, 179. — [6] Markownikoff, Ztschr. Chem. **1866**, 501. — [7] Béchamp, J. pr. **68**, 492. — [8] Kopp, Ann. **94**, 293. — [9] Kahlbaum, Ber. **16**, 2481. — [10] Limpricht u. v. Uslar, Ann. **94**, 322. — [11] Perkin, Journ. Soc. [2] **13**, 10. — [12] Linnemann, Ann. **148**, 257. — [13] Gerhardt, Ann. **87**, 156. — [14] Toennies u. Staub, Ber. **17**, 850. — [15] Ott, Ann. **227**, 62. — [16] Chiozza, Ann. **84**, 106; **85**, 231. — [17] Malerba, Ann. **91**, 102. — [18] Mehlis, Ann. **185**, 371. — [19] Cahours, Jb. **1850**, 402. — [20] Krafft u. Bürger, Ber. **17**, 1378. — [21] Villier, Ber. **9**, 1932. — [22] Tassinari, Ber. **11**, 2031. — [23] Hell u. Hermanns, Ber. **13**, 1720.

anhydrid hält sich in kaltem Wasser einige Zeit, und erst allmählich löst es sich darin unter Bildung von Essigsäure auf:

$$(C_2H_3O)_2O + H_2O = 2C_2H_3O\cdot OH$$

— eine Umwandlung, die beim Erwärmen mit Wasser fast augenblicklich eintritt. Aber die höheren Anhydride, wie Isobuttersäure-, Pelargonsäure-Anhydrid etc., können selbst längere Zeit mit siedendem Wasser behandelt werden, ohne vollständig in das Säurehydrat überzugehen; auch von den Lösungen der Alkalicarbonate werden diese Anhydride nur

langsam angegriffen[1]. Von wässrigen Alkalien werden die Anhydride rasch zersetzt unter Bildung der Salzlösung der entsprechenden Fettsäure. Auch beim Erwärmen mit wasserfreien Metalloxyden (BaO, PbO etc.) bilden sich die entsprechenden Salze der Fettsäuren[2]:

$$(C_2H_3O)_2O + BaO = Ba(O \cdot C_2H_3O)_2.$$

Bei der Wechselwirkung mit Alkoholen bilden sich die Säureester[3]:

$$(C_2H_3O)_2O + C_2H_5 \cdot OH = C_2H_3O \cdot O \cdot C_2H_5 + C_2H_3O \cdot OH;$$

analog wirken die Säureanhydride auf die den Alkoholen entsprechenden Verbindungen der aromatischen Reihe — die Phenole:

$$C_6H_5 \cdot OH + (C_2H_3O)_2O = C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_3O + C_2H_3O \cdot OH;$$

in die Hydroxylgruppe wird ein Acylrest eingeführt; diese Acylirung wird befördert durch Zusatz des wasserfreien Natriumsalzes der entsprechenden Fettsäure.

Ammoniak zersetzt die Anhydride unter Bildung der Säureamide:

$$(C_2H_3O)_2O + 2NH_3 = C_2H_3O \cdot NH_2 + C_2H_3O \cdot O \cdot NH_4;$$

ebenso wirken die Anhydride auf diejenigen Amine ein, deren Ammoniakwasserstoffatome noch nicht vollständig durch Kohlenwasserstoffradicale ersetzt sind:

$$(CH_3)_2NH + (C_2H_3O)_2O = (CH_3)_2N \cdot C_2H_3O + C_2H_3O \cdot OH;$$

an Stelle eines Ammoniakwasserstoffatoms tritt ein Acylrest.

Durch diese Reactionen reihen sich die Säureanhydride den Säurechloriden als Ueberträger der Säureradicale (Acylirungsmittel) an (vgl. S. 348—349); wie die letzteren, besitzen die Anhydride — unter ihnen besonders das Essigsäureanhydrid — als Reagentien in den organischen Laboratorien eine grosse Wichtigkeit; auch sie werden vielfach benutzt, um auf die Gegenwart acylirbarer Wasserstoffatome in Verbindungen von noch unbekannter Constitution zu prüfen. Von den meist sehr heftig reagirenden Chloriden unterscheiden sie sich durch die weit mildere Art ihrer Wirkung.

Unter den übrigen Reactionen der Säureanhydride ist noch ihr Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren und Halogene bemerkenswerth[4]. Chlorwasserstoff führt eine Spaltung in Säurechlorid und Säurehydrat herbei:

$$\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} \rangle O + HCl = C_2H_3O \cdot OH + C_2H_3O \cdot Cl.$$

Chlor und Brom[5] substituiren mit grosser Leichtigkeit ein Wasserstoffatom des Anhydrids; die hierdurch frei werdende Halogenwasserstoff-

[1] Vgl. Chiozza, Ann. **85**, 230. — Ott, Ann. **227**, 62. — Autenrieth, Ber. **20**, 3188.

[2] Béchamp, Ann. ch. [5] **12**, 507. — Lachowicz, Ber. **18**, 2905.

[3] Ueber den zeitlichen Verlauf dieser Reaction vgl. Menschutkin, Ztschr. f. physik. Chem. **1**, 611.

[4] Gal, Ann. ch. [3] **66**, 187. [5] Urech, Ber. **13**, 1687.

säure wirkt nun aber weiter auf das substituirte Anhydrid in obigem Sinne, so dass der Gesammtvorgang vermuthlich durch die Gleichung:

$$\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\!\!>\!O + Cl_2 = \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_2ClO \end{matrix}\!\!>\!O + HCl = C_2H_3O\cdot Cl + C_2H_2ClO\cdot OH$$

ausgedrückt wird. Dieses Verhalten ist von Bedeutung für die Gewinnung der chlorirten und bromirten Fettsäuren (vgl. das Kapitel „Halogenderivate der Carbonsäuren").

Endlich sei noch daran erinnert, dass Säureanhydride mit Natriumamalgam zu Aldehyden und Alkoholen reducirt werden können (vgl. S. 145).

Superoxyde der Säureradicale.

Durch Behandlung einiger Säureanhydride in ätherischer Lösung mit Bariumsuperoxyd hat Brodie[1] die dem Wasserstoffsuperoxyd entsprechenden Acylsuperoxyde gewonnen. Das Acetylsuperoxyd, $(C_2H_3O)_2O_2$, ist eine dicke, äusserst stechend riechende und höchst unbeständige Flüssigkeit; es ist nur im Dunkeln einige Zeit haltbar, beim Erhitzen explodirt es mit grösster Heftigkeit. Es giebt ausserordentlich leicht Sauerstoff ab; wie das Wasserstoffsuperoxyd bleicht es Indigolösung, macht Jod aus Jodkalium frei, verwandelt Ferrocyankalium in Ferricyankalium; dagegen reducirt es nicht Uebermangansäure.

III. Alkylester der Fettsäuren.

Bildungsprocesse und Darstellungsmethoden. Durch directe Wechselwirkung zwischen den Säuren und Alkoholen bilden sich Ester, z. B.:

$$CH_3\cdot CO\cdot OH + OH\cdot C_2H_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 + H_2O.$$

Diese Reaction ist indessen niemals vollständig; denn zwischen den Produkten derselben — dem Ester und Wasser — spielt sich der umgekehrte, die Wiedererzeugung der ursprünglichen Stoffe bewirkende Vorgang ab:

$$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 + H_2O = CH_3\cdot CO\cdot OH + C_2H_5\cdot OH.$$

Die Reaction schreitet daher nur vor, bis ein bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen den vier Componenten des Systems — freie Säure, freier Alkohol, Ester und Wasser — hergestellt ist, der dadurch bedingt wird, dass in gleichen Zeiträumen die Bildung und Zersetzung des Esters in gleichem Masse stattfindet. Diesem „Grenzzustand" nähert sich das System so langsam, dass es möglich wird, durch Titration der freien Säure in Proben, welche nach bestimmten Zeitabschnitten entnommen werden, den zeitlichen Verlauf der Reaction — die Geschwindigkeit der Esterbildung — zu verfolgen. Die ausführliche Untersuchung des Esterificirungsprocesses in dieser Richtung ist von grosser Bedeutung für die Erforschung der Gesetze der chemischen Dynamik geworden.

Berthelot und Péan de St. Gilles[2] unterwarfen zuerst 1862—1863

---

[1] Pogg. **121**, 382.

[2] Ann. ch. [3] **65**, 385; **66**, 5, 110; **68**, 225.

die Esterbildung einem umfassenden Studium. Bezüglich des Grenzzustands stellten sie fest, dass der Einfluss der chemischen Natur der Säure und des Alkohols auf denselben nur sehr gering ist; das Gleichgewicht ist bei Anwendung äquivalenter Mengen von Säure und Alkohol erreicht, wenn ungefähr zwei Drittel der Säure esterificirt sind; um diesen Mittelwerth schwanken die Beträge des Grenzwerths für die verschiedenen Combinationen von gesättigten einwerthigen Säuren und Alkoholen nur wenig. Auch von der Temperatur ist der Grenzwerth ziemlich unabhängig; dagegen wird er wesentlich beeinflusst durch das Mengenverhältniss der in Reaction gebrachten Stoffe. Fügt man zu 1 Aeq. Säure mehr als 1 Aeq. Alkohol, so werden mehr als zwei Drittel der Säure esterificirt; der Grenzwerth steigt, so dass bei Anwendung eines genügenden Ueberschusses von Alkohol die gesammte Säuremenge, und umgekehrt bei Anwendung eines gewissen Säureüberschusses die gesammte Alkoholmenge in Ester verwandelt werden kann. Der Grenzzustand wird ferner verschoben, wenn ein grösserer oder geringerer Theil der Mischung gasförmig werden kann. Arbeitet man in zugeschmolzenen Röhren, so wird der Grenzwerth um so höher, je grösser der Gasraum im Verhältniss zu dem von dem flüssigen Gemisch eingenommenen Raume ist.

Auf die Geschwindigkeit der Esterbildung ist die Temperatur von grossem Einfluss; Erhöhung derselben bewirkt wesentliche Beschleunigung. Die Geschwindigkeit ist ferner wesentlich abhängig von dem Volum, welches dem Gemenge zu Gebote steht. Sie wird sowohl durch Verdünnung des Gemenges mit einem indifferenten Lösungsmittel verringert, wie auch bei höheren Temperaturen durch Vergrösserung des verfügbaren Dampfraums.

Den Einfluss der chemischen Constitution auf die Geschwindigkeit der Esterbildung hat MENSCHUTKIN[1] zum Gegenstand interessanter Untersuchungen gemacht. Die Anfangsgeschwindigkeit wird durch diejenige Säuremenge (in Procenten der gesammten angewendeten Menge) gemessen, welche am Ende der ersten Stunde der Einwirkung von molecularen Quantitäten Alkohol und Säure bei 154° esterificirt ist. Es zeigte sich, dass die primären normalen Alkohole die gleiche Reactionsgeschwindigkeit besitzen mit Ausnahme des seinen Homologen an Reactionsfähigkeit überlegenen Methylalkohols (vgl. S. 155). Secundäre Alkohole werden langsamer esterificirt, und noch bedeutend langsamer tertiäre Alkohole; bei letzteren lassen sich indessen nicht so genaue Zahlen erzielen, da sie bei 155° schon theilweise in Alkylene und Wasser zerfallen. Einige Zahlen, welche die Anfangsgeschwindigkeit bei der Esterificirung verschiedener Alkohole mit Essigsäure wiedergeben, mögen die Verhältnisse erläutern:

Primäre Alkohole:		Secundäre Alkohole:	
Methylalkohol	55·6	Dimethylcarbinol	26·53
Aethylalkohol	46·95	Methyläthylcarbinol	22·59
Propylalkohol	46·92	Hexylmethylcarbinol	21·19
Butylalkohol	46·85	Isopropylmethylcarbinol	18·95
Octylalkohol	46·59	Diäthylcarbinol	16·93

[1] Ann. **195**, 334; **197**, 193. — Ann. ch. [5], **23**, 14.

Tertiäre Alkohole:

Trimethylcarbinol	1·43
Aethyldimethylcarbinol	0·81
Diäthylmethylcarbinol	1·04
Propyldimethylcarbinol	2·15
Isopropyldimethylcarbinol	0·86

In ähnlicher Weise beeinflusst die Natur des in der Säure mit der Carboxylgruppe verbundenen Alkylradicals den Gang der Esterificirung; die Säuren mit primärem Radical haben die grösste, die Säuren mit tertiärem Radical die kleinste Anfangsgeschwindigkeit; die folgenden Zahlen beziehen sich auf die Esterificirung mit Isobutylalkohol:

Säuren mit prim. Radical:		Säuren mit secund. Radical:	
Ameisensäure	61·7	Isobuttersäure	29·0
Essigsäure	44·4	Methyläthylessigsäure	21·5
Propionsäure	41·2		
Buttersäure	33·3		
Caprylsäure	30·9		

Säuren mit tert. Radical:

Trimethylessigsäure	8·3
Dimethyläthylessigsäure	3·5
Heptylsäure	0·45
Decylsäure	0·49

Für die Darstellung der Ester, bei welcher es ja darauf ankommt, aus äquivalenten Mengen der Säure und des Alkohols eine möglichst grosse Estermenge zu erzielen, ergiebt es sich aus Obigem als zweckmässig, den der Esterificirung entgegenwirkenden Einfluss des durch die Reaction gebildeten Wassers aufzuheben. Man setzt daher dem Gemenge aus Alkohol und Säure (bezw. einem Salze derselben) concentrirte Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel zu.

Ein anderes, sehr häufig angewendetes Esterificirungsverfahren besteht in dem Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure bis zur Sättigung; nachdem man einige Stunden digerirt hat, fällt man den Ester mit Wasser aus. Das Salzsäuregas wirkt hierbei wahrscheinlich nicht durch Wasserentziehung; vielmehr scheint zunächst aus dem Säurehydrat und Chlorwasserstoff das Säurechlorid zu entstehen.

$$CH_3\cdot CO\cdot OH + HCl = CH_3\cdot COCl + H_2O.$$

Es ist ja schon erwähnt (S. 347), dass der Eintritt dieser Reaction unter der wasserentziehenden Einwirkung des Phosphorpentoxyds wirklich constatirt ist. Hier wird der im Ueberschuss vorhandene Alkohol die Rolle des wasserbindenden Mittels spielen. Das Säurechlorid findet sich nun einem Gemisch von Wasser und Alkohol gegenüber, und setzt sich sofort nach seiner Entstehung theilweise mit dem Alkohol in den Ester:

$$CH_3\cdot CO\cdot Cl + OH\cdot C_2H_5 = HCl + CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5,$$

theilweise mit dem Wasser in Säurehydrat um:

$$CH_3\cdot CO\cdot Cl + OH\cdot H = HCl + CH_3\cdot CO\cdot OH,$$

welch letzteres nun wieder von neuem in Reaction tritt[1]. So wird der grösste Theil der Säure in kurzer Zeit in Ester umgewandelt. Man bedient sich dieser Methode, wenn es sich um eine möglichst vollständige Esterificirung der Säure mit einem weniger kostbaren und daher im Ueberschuss verwendbaren Alkohol handelt, also hauptsächlich zur Darstellung von Methyl- und Aethylestern.

Ester können ferner direct durch Wechselwirkung zwischen Säurechloriden und Alkoholen (s. obige Gleichung) oder durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die Salze der Säuren:

$$CH_3 \cdot CO \cdot OAg + J \cdot C_2H_5 = AgJ + CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$$

in glatter Weise erhalten werden.

Allgemeine Charakteristik. Die Ester der niederen und mittleren Reihen sind farblose, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten, welche meist einen sehr angenehmen, fruchtähnlichen Geruch besitzen. Manche derselben werden daher zu Parfumeriezwecken als Fruchtäther verwendet. Die hochmolecularen Ester sind krystallisirbar. Die niederen Glieder sind in Wasser etwas löslich, aber nicht damit mischbar (vgl. S. 192 u. 200); die höheren Glieder sind in Wasser unlöslich; in Alkohol und Aether sind die Ester löslich.

In Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften sind die Fettsäureester wohl eingehender untersucht als irgend eine andere Verbindungsgruppe[2]. Sie sind leicht in grösseren Mengen gewinnbar und rein darstellbar; ihre Isomerieverhältnisse bieten viele Anhaltspunkte zur Erörterung des Zusammenhangs zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Constitution.

Fettsäurealkylester sind stets nach der allgemeinen Formel $C_nH_{2n}O_2$ zusammengesetzt, sie sind daher isomer mit den Fettsäuren von gleicher Kohlenstoffzahl, z. B.:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$ Propionsäure. $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$ Essigsäuremethylester.

Fettsäureester können, wenn sie Alkylreste von gleicher Kohlenstoffzahl enthalten, durch verschiedene Structur derselben unter einander isomer sein:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ Buttersäure-propylester. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$ Buttersäure-isopropylester.

$(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$ Isobuttersäure-isopropylester.

Enthalten sie bei gleicher Gesammtzahl der im Molecül vorhandenen Kohlenstoffatome Alkylreste von verschiedener Kohlenstoffzahl, so beruht

[1] Vgl. Friedel, Compt. rend. **68**, 1557. — Sapper, Ann. **211**, 208.

[2] Vgl. z. B. Kopp, Ann. **95**, 313. — Elsässer, Ann. **218**, 302. — Schumann, Wiedem. Ann. **12**, 40. — Gartenmeister, Ann. **233**, 249; Ztschr. f. physik. Chem. **6**, 530. — Schiff, Ann. **220**, 106. — Winkelmann, Wiedem. Ann. **23**, 203.

die Isomerie auf der verschiedenen Vertheilung der Kohlenstoffatome zu beiden Seiten der den Alkylrest der Säure mit dem Alkylrest des Alkohols verbindenden Mittelgruppe — CO·O — (Metamerie, s. S. 190); z. B.:

$H—CO·O—C_3H_7$	$CH_3—CO·O—C_2H_5$	$C_2H_5—CO·O—CH_3$
Ameisensäurepropylester.	Essigsäureäthylester.	Propionsäuremethylester.

In welcher Weise diese verschiedenartigen Ursachen der Isomerie ihren Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften geltend machen, wird erst später (s. Bd. II, Anhang) eingehender besprochen werden. Hier mögen nur die Schmelzpunkte, Siedepunkte und spec. Gewichte einer grösseren Zahl von Estern zusammengestellt werden; Tabelle Nr. 18 auf S. 359 enthält die Constanten für die Aethylester von verschiedenen Säuren, Tabelle Nr. 19 auf S. 360 für die Essigsäureester verschiedener Alkohole.

An dem chemischen Verhalten der Ester ist ihre Verseifbarkeit in erster Linie hervorzuheben; unter Fixirung eines Molecüls Wasser können sie wieder in die Säure und den Alkohol zerfallen, aus welchen sie durch Entziehung eines Wassermolecüls darstellbar sind, z. B.:

$$CH_3·CO·O·C_2H_5 + H_2O = CH_3·CO·OH + OH·C_2H_5.$$

Bei den niederen Gliedern erfolgt diese Spaltung langsam und theilweise schon durch die Einwirkung des Wassers in der Kälte; lässt man sie feucht einige Zeit stehen, so werden sie in Folge dessen sauer. Vollständige Verseifung wird durch Erwärmen mit wässrigen und alkoholischen Alkalien oder mit Säuren erzielt.

Setzt man zu einem Gemisch eines Esters mit Wasser eine Säure oder Base, so wird die Spaltung in grösserem oder geringerem Grade beschleunigt; den zeitlichen Verlauf derselben kann man leicht durch die Titrirung der freien Säure (bezw. des freien Alkalis) in Proben, welche man nach bestimmten Zeitabschnitten entnimmt, verfolgen. Die Geschwindigkeit, mit welcher verschiedene Säuren und Basen diese Verseifung bewirken, ist ein Mass für ihre chemische Verwandtschaft; die zeitliche Verfolgung der Esterverseifung kann daher zur Bestimmung der Affinitäts-Coëfficienten von Säuren und Basen benutzt werden. Man hat sich für diesen Zweck hauptsächlich des Methylacetats $CH_3·CO·O·CH_3$ (Methylacetat-Methode) und auch des Essigäthers $CH_3·CO·O·C_2H_5$ bedient[1].

Durch Erhitzen mit gasförmigen Halogenwasserstoffsäuren werden die Ester derart gespalten, dass sich freie Säure und die Halogenverbindung des Alkoholrestes bildet, z. B.:

$$CH_3·CO·O·C_2H_5 + HCl = CH_3·CO·OH + C_2H_5·Cl.$$

Die Einwirkung der einzelnen Halogenwasserstoffsäuren findet um so geschwinder statt, je grösser ihr Moleculargewicht ist; Jodwasserstoff zerlegt also die Ester am schnellsten, Fluorwasserstoff am langsamsten[2]. Für die Darstellung der Ester durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Säure und Alkohol (vgl. S. 356) ergiebt sich mithin, dass man die Einwirkung des Chlorwasserstoffs nicht zu lange ausdehnen darf.

---

[1] Näheres hierüber siehe in OSTWALD's Lehrb. d. allgemeinen Chemie (Leipzig, 1886) Bd. II, S. 621—622, 803—810, 819—820.

[2] SAPPER, Ann. **211**, 178.

Tabelle Nr. 18.

Aethylester der	Formel der Säure.	Schmelzpunkt des Esters.	Siedepunkt des Esters.	Spec. Gew. des Esters.
Ameisensäure	$H \cdot CO_2H$	—	+ 55°	0·944 (0°)
Essigsäure	$CH_3 \cdot CO_2H$	—	77·5°	0·925 „
Propionsäure	$C_2H_5 \cdot CO_2H$	—	98·8°	0·911 „
Norm. Buttersäure	$C_3H_7 \cdot CO_2H$	—	120·9°	0·900 „
Isobuttersäure	„	—	110·1°	0·890 „
Norm. Valeriansäure	$C_4H_9 \cdot CO_2H$	—	144·7°	0·894 „
Isovaleriansäure	„	—	134·3°	0·885 „
Norm. Capronsäure	$C_5H_{11} \cdot CO_2H$	—	166·6°	0·889 „
„ Oenanthsäure	$C_6H_{13} \cdot CO_2H$	—	187·1°	0·886 „
„ Caprylsäure	$C_7H_{15} \cdot CO_2H$	—	205·8°	0·884 „
„ Pelargonsäure	$C_8H_{17} \cdot CO_2H$	—	227—228°	0·865 (17·5°)
„ Caprinsäure	$C_9H_{19} \cdot CO_2H$	—	243—245°	0·862
—	—	—	—	—
Laurinsäure	$C_{11}H_{23} \cdot CO_2H$	— 10°	269°	0·867 (19°)
—	—	—	—	—
Myristinsäure	$C_{13}H_{27} \cdot CO_2H$	+ 11°	ca. 295°	0·864 (flüssig)
—	—	—	—	—
Palmitinsäure	$C_{15}H_{31} \cdot CO_2H$	+ 24°	—	—
—	—	—	—	—
Stearinsäure	$C_{17}H_{35} \cdot CO_2H$	+ 33—34°	—	—
—	—	—	—	—
Arachinsäure	$C_{19}H_{39} \cdot CO_2H$	49·5°	295—298° (unter 100 mm Druck)	—
—	—	—	—	—
Behensäure	$C_{21}H_{43} \cdot CO_2H$	48—49°	—	—
—	—	—	—	—
Lignocerinsäure	$C_{23}H_{47} \cdot CO_2H$	55°	305—310° (unter 20 mm Druck)	—
—	—	—	—	—
Cerotinsäure	$C_{26}H_{53} \cdot CO_2H$	59—60°	—	—
—	—	—	—	—
Melissinsäure	$C_{29}H_{59} \cdot CO_2H$	73°	—	—

Die Ester der Säuren, welche verschiedenen Klassen angehören, zeigen in Bezug auf den Widerstand, den sie der Verseifung entgegensetzen, oft auffällige Unterschiede. Während einige (z. B. Acetessigester $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$) schon in der Kälte durch ganz schwache wässrige Alkalilaugen nach kurzer Zeit vollständig zerlegt werden, werden andere (z. B. Tetramethylbernsteinsäureester $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$) selbst durch Digestion mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade nur äusserst langsam gespalten.

Durch Einwirkung von Ammoniak gehen die Ester in Säureamide über, z. B.:

$$CH_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5 + NH_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + C_2H_5 \cdot OH.$$

Chlor wirkt leicht auf die Ester ein und bildet Substitutionsprodukte; bei Vollendung der Chlorirung im directen Sonnenlichte werden in den

Tabelle Nr. 19.

Essigsäureester des	Formel des Alkohols.	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spec. Gew.
		des Esters.		
Methylalkohol	$CH_3 \cdot OH$	—	57·3°	0·964 (0°)
Aethylalkohol	$C_2H_5 \cdot OH$	—	77·5°	0·925 „
Propylalkohol	$C_3H_7 \cdot OH$	—	101·8°	0·909 „
Isopropylalkohol	„	—	ca. 90°	0·916 „
Norm. Butylalkohol	$C_4H_9 \cdot OH$	—	124·5°	0·902 „
Isobutylalkohol	„	—	116·3°	0·892 „
Sec. Butylalkohol	„	—	111—113°	0·892 „
Tert. „	„	—	93—96°	—
Norm. Amylalkohol	$C_5H_{11} \cdot OH$	—	147·6°	0·895 „
Isoamylalkohol	„	—	139°	0·884 „
Norm. Hexylalkohol	$C_6H_{13} \cdot OH$	—	169·2°	0·890 „
„ Heptylalkohol	$C_7H_{15} \cdot OH$	—	191·3°	0·889 „
„ Octylalkohol	$C_8H_{17} \cdot OH$	—	210·0°	0·885 „
—	—	—	—	—
„ Decylalkohol	$C_{10}H_{21} \cdot OH$	—	125—126° (unter 15 mm Druck)	—
—	—	—	—	—
„ Dodecylalkohol	$C_{12}H_{25} \cdot OH$	—	151° (unter 15 mm Druck)	—
—	—	—	—	—
„ Tetradecylalkohol	$C_{14}H_{29} \cdot OH$	+ 12—13°	176° (unter 15 mm Druck)	—
—	—	—	—	—
„ Cetylalkohol	$C_{16}H_{33} \cdot OH$	49·5°	200° (unter 15 mm Druck)	—
—	—	—	—	—
„ Octadecylalkohol	$C_{18}H_{37} \cdot OH$	31°	222—223° (unter 15 mm Druck)	—

Zur Kennzeichnung der hochmolecularen Ester sei den Tabellen hinzugefügt, dass der Dodecylester der Palmitinsäure $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot C_{12}H_{25}$ bei 41°, der Tetradecylester $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot C_{14}H_{29}$ bei 48°, der Hexadecylester (Cetylester) $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot C_{16}H_{33}$ bei 53—54°, der Octadecylester $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot C_{18}H_{37}$ gegen 59° schmilzt. Diese Ester zerfallen bei der Destillation in Palmitinsäure und ein Alkylen, z. B.:

$$C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot C_{18}H_{37} = C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot OH + C_{18}H_{36}.$$

Im Vacuum sind sie zum Theil noch unzersetzt destillirbar[1].

niederen Estern sämmtliche Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt; es entstehen so Perchlormethylformiat, $Cl \cdot CO \cdot O \cdot CCl_3$ und ähnliche Verbindungen[2].

Einzelne Glieder.

Essigsäureäthylester $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ ist unter dem Namen „Essigäther“ seit langer Zeit bekannt und findet Verwendung in der Medicin (Aether aceticus), ferner seines angenehmen, erfrischenden Geruchs

[1] Krafft, Ber. **16**, 3019.

[2] Cahours, Ann. **64**, 315. — Henry, Ber. **6**, 739. — Malaguti, Ann. **32**, 35. Hentschel, J. pr. [2] **36**, 99, 209, 305, 468.

wegen für Parfumeriezwecke, als Zusatz zu Fruchtsäften, Weinessig, Spirituosen u. s. w. Er dient ferner zur Darstellung des Acetessigesters, welcher neuerdings fabrikmässig für die Herstellung des Antipyrins gewonnen wird. Siedepunkt und spec. Gew. s. in der Tabelle Nr. 19 S. 360; Essigäther löst sich in etwa 17 Th. Wasser.

Darstellung von Essigäther[1]: Zu einem Gemisch von 50 ccm conc. Schwefelsäure und 50 ccm Alkohol, welches auf 130—140° erhitzt wird, lässt man allmählich eine Mischung von gleichen Raumtheilen 93proc. Essigsäure und Alkohol fliessen, indem man die Temperatur auf 130—140° constant erhält. Es destillirt nun continuirlich Essigäther, gemengt mit Wasser, Alkohol und Essigsäure. Die geringe Menge Schwefelsäure genügt zur Darstellung grösserer Quantitäten des Esters, da sie — ähnlich, wie beim Aetherbildungsprocess (vgl. S. 191) — immer wieder regenerirt wird:

$$C_2H_5 \cdot OH + H_2SO_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3H + H_2O,$$
$$C_2H_5 \cdot O \cdot SO_3H + OH \cdot CO \cdot CH_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 + H_2SO_4.$$

Aus dem Destillat scheidet man den Essigäther durch Schütteln mit conc. Sodalösung ab, trocknet ihn mit Chlorcalcium und reinigt ihn durch Rectificiren.

Von den mittleren Fettsäureestern kommen einige natürlich gebildet als Bestandtheile ätherischer Oele vor, so z. B. Essigsäureoctylester $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_8H_{17}$, Capronsäureoctylester $C_5H_{11} \cdot CO \cdot O \cdot C_8H_{17}$ und Buttersäurehexylester $C_3H_7 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_{13}$ im Heracleumöl[2], Buttersäureoctylester $C_3H_7 \cdot CO \cdot O \cdot C_8H_{17}$ im Oel der Früchte von Pastinaca sativa[3]. Caprinsäure-isoamylester $C_9H_{19} \cdot CO \cdot O \cdot C_5H_{11}$ ist ein Hauptbestandtheil des Weinfuselöls (Oenanthäther, vgl. S. 333)[4]. Andere werden künstlich für Parfumeriezwecke gewonnen (Fruchtäther); so findet der Essigsäureisoamylester $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_5H_{11}$ als Birnöl, Buttersäureäthylester $C_3H_7 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ als Ananasöl, Isovaleriansäure-isoamylester $C_4H_9 \cdot CO \cdot O \cdot C_5H_{11}$ als Apfelöl Anwendung.

Aus höheren Fettsäureestern besteht der Walrath — ein Fett, welches sich in besonderen Höhlen im Kopfe verschiedener Wale (namentlich von Physeter macrocephalus) findet und nach dem Tode der Thiere aus dem flüssigen Walrathöl auskrystallisirt, in welchem es während des Lebens in Folge der thierischen Wärme gelöst war. Es wird zur Herstellung von Kerzen verwendet. Sein Hauptbestandtheil ist der Palmitinsäurecetylester $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot C_{16}H_{33}$ (Schmelzpunkt 53·5°); daneben finden sich in kleinerer Menge andere hochmoleculare Fettsäureester[5].

Die Ester der höchsten Fettsäuren und Alkohole sind wesentliche Bestandtheile der **Wachsarten.** Das Bienenwachs[6] — die Substanz der Wandungen der Bienenzellen, welche durch Ausschmelzen der

[1] Vgl. Markownikoff, Ber. **6**, 1177. — Papst, Bull. **33**, 350.
[2] Zincke, Ann. **152**, 1. — Franchimont u. Zincke, Ann. **163**, 193.
[3] Renesse, Ann. **166**, 80. [4] Grimm, Ann. **157**, 264.
[5] Chevreul, Ann. ch. **7**, 155. — Heintz, Ann. **92**, 291.
[6] Brodie, Ann. **67**, 180; **71**, 144. — Nafzger, Ann. **224**, 225. — Schwalb, Ann. **235**, 106. — A. u. P. Buisine, Bull. [3] **3**, 867.

vom Honig befreiten Waben mit Wasser erhalten wird und hauptsächlich zur Kerzenfabrikation Verwendung findet, — lässt sich durch Kochen mit Alkohol in einen leicht löslichen Theil (Cerin) und einen fast unlöslichen Theil (Myricin) zerlegen. Ersterer besteht hauptsächlich aus freier Cerotinsäure (vgl. S. 338—339), letzterer aus Estern, und zwar wesentlich aus dem Palmitinsäureester des Myricylalkohols ($C_{30}H_{61}(OH)$ oder $C_{31}H_{63}(OH)$?, vgl. S. 168). Daneben enthält das Bienenwachs aber auch Kohlenwasserstoffe, welche wahrscheinlich höhere normale Glieder der Paraffinreihe ($C_{27}H_{56}$ und $C_{31}H_{64}$) darstellen, Alkohole mit 24 bis 27 Kohlenstoffatomen und eine Säure, welche der Oelsäure-Reihe anzugehören scheint und als der Träger der specifischen Eigenschaften des Wachses, namentlich des Geruchs, angesehen werden darf.

Auch ausser dem Bienenwachs begegnet man häufig natürlich gebildeten Produkten von wachsartiger Beschaffenheit, welche zum Theil ähnliche Bestandtheile wie das Bienenwachs enthalten.

Das chinesische Insektenwachs, welches von der Wachsschildlaus Coccus ceriferus abgesondert wird, besteht fast ausschliesslich aus Cerotinsäure-Cerylester $C_{26}H_{53}\cdot CO\cdot O\cdot C_{27}H_{55}$ (Schmelzpunkt 82°)[1]. Wesentlich abweichend in seiner Zusammensetzung ist das von den Cochenilleläusen producirte Coccerin[2], welches Ester mehratomiger Alkohole und Säuren enthält.

Unter den Pflanzenwachsen[3] bildet das Carnaubawachs[4], welches die Blätter der Carnauba (Copernicia cerifera Mart.), einer Palme, überzieht und in Brasilien gewonnen wird, einen bedeutenden Handelsartikel. Dasselbe enthält von Alkoholen hauptsächlich den Myricylalkohol $C_{30}H_{61}\cdot OH$ — daneben einen Alkohol $C_{27}H_{55}\cdot OH$ und einen zweiwerthigen Alkohol $C_{25}H_{50}(OH)_2$ — theils frei, theils in Form von Estern, — von Säuren die Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$, eine Säure $C_{24}H_{48}O_2$ und eine Oxysäure $C_{21}H_{42}O_3$; auch ein Kohlenwasserstoff ist darin aufgefunden.

Das japanische Pflanzenwachs[5] wird aus dem Glycerid der Palmitinsäure gebildet und gehört daher mehr zu den Fetten, als zu den Wachsarten. Ebenso enthält das Myrthenwachs[6] (aus der Frucht von Myrica cerifera) das Glycerid der Palmitinsäure neben freien Fettsäuren.

Opiumwachs[7], welches sich auf der Samenkapsel des Oelmohns (Papaver somniferum) nach dem Abfallen der Blumenblätter bildet, scheint hauptsächlich aus Palmitinsäurecerylester zu bestehen; daneben enthält es den Cerotinsäurecerylester.

Orthoalkylester der Fettsäuren[8].

Als Orthosäuren bezeichnet man Trihydroxylverbindungen, welche man sich aus den Säuren durch Zutritt eines Wassermolecüls entstehend denken kann:

---

[1] Brodie, Ann. 67, 199.

[2] Liebermann, Ber. 18, 1975; 19, 328. — Liebermann u. Bergami, Ber. 20, 959.

[3] Vgl. J. König, Ber. 3, 566.

[4] Bérard, Bull. [1] 9, 41. — Story Maskelyne, Jb. 1869, 784. — Pieverling, Ann. 183, 344. — Stürcke, Ann. 223, 283.

[5] Sthamer, Ann. 43, 335. [6] Moore, J. pr. 88, 301. [7] Hesse, Ber. 3, 637.

[8] Williamson u. Kay, Ann. 92, 346. — Ladenburg u. Wichelhaus, Ann. 152, 164. — Bassett, Ann. 132, 54. — Sawitsch, Jb. 1860, 391. — Geuther, Ztschr. Chem. 1871, 128. — Stapff, ebenda, 186. — Deutsch, Ber. 12, 117. — Pinner, Ber. 16, 356, 1644. — Arnhold, Ann. 240, 192. — Hulleman, Rec. trav. chim. 8, 386.

$$R \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \\ \diagdown OH \end{smallmatrix} + H_2O = R \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ - OH \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}.$$

Die Orthosäuren selbst sind nicht beständig (vgl. S. 321), wohl aber ihre Ester:

$$R \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup OR \\ - OR \\ \diagdown OR \end{smallmatrix}.$$

Die Ester der Orthoameisensäure können durch Einwirkung von Chloroform (nicht von Jodoform[1]) auf Natriumalkoholate erhalten werden:

$$CHCl_3 + 3 Na \cdot O \cdot C_2H_5 = 3 NaCl + CH(O \cdot C_2H_5)_3;$$

in analoger Weise bildet sich dreibasischer Essigäther aus Trichloräthan $CH_3 \cdot CCl_3$:

$$CH_3 \cdot CCl_3 + 3 Na \cdot O \cdot C_2H_5 = 3 NaCl + CH_3 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_3.$$

Sehr glatt entstehen die Orthoester ferner, wenn man das Chlorhydrat eines Imidoäthers (vgl. S. 374) mit überschüssigem Alkohol stehen lässt:

$$H \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \\ \diagdown O \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix} .HCl + 2 C_2H_5 \cdot OH = H \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup (O \cdot C_2H_5)_2 \\ \\ \diagdown O \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix} + NH_3.HCl;$$

mit Hülfe dieser Reaction lassen sich auch „gemischte“ Orthoester mit verschiedenen Alkylresten gewinnen, z. B.:

$$H \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \\ \diagdown O \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix} .HCl + 2 C_4H_9 \cdot OH = H \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup (O \cdot C_4H_9)_2 \\ \\ \diagdown O \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix} + NH_3.HCl.$$

Die Orthoester sind farblose Flüssigkeiten von angenehmem Geruch; in Wasser sind sie kaum löslich. Von Chlorwasserstoff werden sie in einbasische Ester, Halogenalkyl und Alkohol zerlegt:

$$H \cdot C(O \cdot C_2H_5)_3 + HCl = H \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + C_2H_5 \cdot Cl + C_2H_5 \cdot OH.$$

Es sind fast ausschliesslich die Orthoameisensäureester untersucht. **Orthoameisensäure-methylester** $H \cdot C(O \cdot CH_3)_3$ siedet bei 101—102° und besitzt bei 23° das spec. Gew. 0·974; **Orthoameisensäure-äthylester** $H \cdot C(O \cdot C_2H_5)_3$ siedet bei 145—146°.

IV. Thiosäuren $C_nH_{2n+1} \cdot CO \cdot SH$.

Man gewinnt die von Kekulé entdeckten **Thiosäuren** durch Erhitzen der entsprechenden Sauerstoffsäuren mit Phosphorpentasulfid[2] oder durch Einwirkung von Säurechloriden auf Kaliumhydrosulfid[3]:

$$CH_3 \cdot CO \cdot Cl + K \cdot SH = CH_3 \cdot CO \cdot SH + KCl.$$

Auch entstehen sie beim Zerlegen der Phenolester mit alkoholischem Kaliumhydrosulfid[4]:

$$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5 + KHS = CH_3 \cdot CO \cdot SK + OH \cdot C_6H_5.$$

Die Thiosäuren sind farblose Flüssigkeiten von höchst unangenehmem Geruch, welche niedriger sieden und in Wasser weniger löslich sind als die entsprechenden Sauerstoffsäuren. Ihre Alkalisalze sind krystallisirbar und in Wasser löslich; ihre Schwermetallsalze sind meist schwer löslich in Wasser und zersetzen sich leicht unter Bildung von Schwefelmetallen. Bemerkenswerth ist das Verhalten der Thiosäuren bei der Elektrolyse[5]; an der Katode tritt Wasserstoff, an der Anode das der Thio-

---

[1] Vgl. Gorboff u. Kessler, J. pr. [2] **41**, 248.
[2] Kekulé, Ann. **90**, 309. [3] Jacquemin u. Vosselmann, Compt. rend. **49**, 371.
[4] Kekulé, Ztschr. Chem. **1867**, 196. [5] Bunge, Ber. **3**, 297.

säure entsprechende Disulfür — entstanden durch die Vereinigung von zwei vom Wasserstoffatom losgerissenen einwerthigen Resten — auf:

$$\begin{matrix} & & \text{+ Elektrode} & & \text{— Elektrode} \\ CH_3\cdot CO\cdot SH & & CH_3\cdot CO\cdot S— & & H \\ & = & & + & \\ CH_3\cdot CO\cdot SH & & CH_3\cdot CO\cdot S— & & H \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot S \\ | \\ CH_3\cdot CO\cdot S \end{matrix} + H_2$$

Die als Thioameisensäure beschriebene, in sehr geringer Menge durch starkes Erhitzen von Bleiformiat im Schwefelwasserstoffstrom erhaltene, lange weisse Nadeln bildende Verbindung[1] gab bei der Analyse Zahlen[2], welche weder unter einander noch auf die Formel der Thioameisensäure stimmen. Durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Ameisensäure erhält man Thioameisensäure nicht[2].

Thioessigsäure[3] $CH_3\cdot CO\cdot SH$ siedet bei 93°, besitzt bei 10° das spec. Gew. 1·074 und wird bei —17° nicht fest.

Anhydride der Thiosäuren (Acylsulfide), wie $(CH_3\cdot CO)_2S$, entstehen aus den Säureanhydriden durch Einwirkung von Schwefelphosphor, ferner durch Einwirkung der Säurechloride auf die Bleisalze der Thiosäuren:

$$2\,CH_3\cdot COCl + Pb(S\cdot CO\cdot CH_3)_2 = PbCl_2 + 2(CH_3\cdot CO)S.$$

Von Wasser werden sie sehr langsam in Thiosäure und Sauerstoffsäure zerlegt:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO \\ CH_3\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!S + H_2O = CH_3\cdot CO\cdot SH + CH_3\cdot CO\cdot OH.$$

Acetylsulfid[4] $(CH_3\cdot CO)_2S$ ist eine hellgelbe, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von höchst unangenehmem und durchdringendem Geruch, welche unter gewöhnlichem Druck bei 157—158° nicht ganz unzersetzt, unter 20 mm Druck bei 66—67° siedet.

Die **Disulfide,** wie $CH_3\cdot CO\cdot S\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$, sind in Folge der Tendenz der Schwefelatome, sich mit einander zu vereinigen, viel beständiger, als die ihnen in der Constitution entsprechenden Superoxyde der Säureradicale (vgl. S. 354). Ausser durch Elektrolyse der Thiosäuren (vgl. oben) gewinnt man sie durch Einwirkung von Jod auf die Salze der Thiosäuren:

$$2\,CH_3\cdot CO\cdot SNa + J_2 = (CH_3\cdot CO\cdot S)_2 + 2\,NaJ.$$

Acetyldisulfid[5] $CH_3\cdot CO\cdot S\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$ bildet grosse, farblose Krystalle, schmilzt bei 20°, riecht nur schwach und ist in Wasser unlöslich.

Die **Alkylester der Thiosäuren** erhält man durch Einwirkung der Säurechloride auf Mercaptide[6]:

$$2\,CH_3\cdot COCl + Pb(S\cdot CH_3)_2 = PbCl_2 + 2\,CH_3\cdot CO\cdot S\cdot CH_3,$$

---

[1] Wöhler, Ann. **91**, 125. — Limpricht, Ann. **97**, 361.

[2] Hurst, Ann. **126**, 68.

[3] Kekulé, Ann. **90**, 309. — Ulrich, Ann. **109**, 273. — Jacquemin u. Vosselmann, Compt. rend. **49**, 371. — Lukaschewicz, Ztschr. Chem. **1868**, 642.

[4] Nach unveröffentlichten Beobachtungen von S. H. Davies.

[5] Kekulé u. Linnemann, Ann. **123**, 279. — Beckmann, J. pr. [2] **17**, 465.

[6] Michler, Ann. **176**, 182. — Lukaschewicz, Ztschr. Chem. **1868**, 642. — Obermeyer, Ber. **20**, 2920.

durch Zusammenreiben von Phenolestern mit Natriummercaptiden unter Aether[1]:

$$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5 + NaS \cdot C_2H_5 = CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5 + NaO \cdot C_6H_5,$$

endlich durch Spaltung der alkylirten Thioanilide (vgl. S. 376 u. Band II) mit Mineralsäuren[2]:

$$CH_3 \cdot C\begin{cases} S \cdot C_2H_5 \\ N \cdot C_6H_5 \end{cases} + H_2O + HCl = CH_3 \cdot C\begin{cases} S \cdot C_2H_5 \\ O \end{cases} + C_6H_5 \cdot NH_2 . HCl.$$

Es sind lauchartig riechende farblose Flüssigkeiten; von concentrirter Kalilauge werden sie in Fettsäuren und Mercaptane gespalten.

Thioessigsäuremethylester $CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$ siedet bei 95—96°, Thioessigsäureäthylester $CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$ bei 115—117°.

Ausser den besprochenen Thiosäuren, welche die Gruppe $-C\begin{cases} O \\ SH \end{cases}$ enthalten, erscheinen noch ihnen isomere Thiosäuren mit der Gruppe: $-C\begin{cases} S \\ OH \end{cases}$ und Dithiosäuren mit der Gruppe: $-C\begin{cases} S \\ SH \end{cases}$ denkbar. Ein thiopropionsaures Natriumsalz, welchem die Formel $C_2H_5 \cdot CS(ONa) + H_2O$(??) zugeschrieben wird, ist durch Kochen von Propionitril mit alkoholischem Natriumhydrosulfid im Schwefelwasserstoffstrom erhalten[3]. Dithiosäuren der Fettreihe sind bisher nicht beschrieben, wohl aber solche der aromatischen Reihe (vgl. Bd. II).

V. Amide der Fettsäuren.

Diejenigen Ammoniakderivate, welche durch Einführung von Kohlenwasserstoffresten an Stelle der Ammoniakwasserstoffatome entstehen, wurden als Amine (vgl. S. 227) bezeichnet; ihnen gegenüber stellt man als Amide solche Verbindungen, welche aus dem Ammoniak durch Einführung von Säureradicalen gebildet werden. Auch unter den Amiden lassen sich je nach der Zahl der verdrängten Wasserstoffatome primäre, secundäre und tertiäre Amide unterscheiden:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix} H \\ CH_3 \cdot CO \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\right\}N.$$

Die secundären und tertiären Amide, welche sich verhältnissmässig schwer bilden und wenig beständig sind, stehen an Wichtigkeit weit hinter den primären Amiden zurück. Von den primären und secundären Amiden leiten sich nun ferner noch Alkylderivate ab, indem die nicht durch Säurereste vertretenen Wasserstoffatome gegen Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht werden:

$$\left.\begin{matrix} H \\ CH_3 \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \cdot CO \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix}\right\}N.$$

Den quaternären Ammoniumverbindungen entsprechende Verbindungen der Säureradicale sind nicht bekannt.

---

[1] Seifert, J. pr. [2] 31, 462. [2] Wallach u. Bleibtreu, Ber. 12, 1062.
[3] Dupré, Bull. 29, 304.

Bildungsweisen der primären Säureamide und ihrer Alkylderivate. Die Amide entstehen beim Erhitzen der Ammoniumsalze der entsprechenden Säuren durch Abspaltung von einem Molecül Wasser[1]:

$$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot NH_4 - H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot NH_2.$$

Das Wasser wirkt indessen dem Vorschreiten dieser Reaction wieder entgegen, indem es mit dem Säureamid die umgekehrte Reaction, welche zur Rückbildung des Ammoniumsalzes führt, eingeht:

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot NH_4.$$

Der Process ist demnach vergleichbar der Bildung von Estern aus Säure und Alkohol; auch hier nähert sich die Reaction einem Grenzzustande, welcher bei einer Temperatur von 155° erreicht ist, wenn 80—85 % des Ammoniumsalzes in Amid übergeführt sind. Wie bei der Esterificirung (vgl. S. 354—356) ist die Anfangsgeschwindigkeit der Amidbildung für die Säuren mit primärem Alkylrest grösser, als für diejenigen mit secundärem Alkylrest, von allen einbasischen Säuren am grössten für die Ameisensäure[2].

Man bedient sich dieser Bildung sehr häufig zur Darstellung der Fettsäureamide; die trockenen Ammoniumsalze der Fettsäuren, welche sich durch Abdampfen der wässrigen Lösung ihrer Dissociirbarkeit wegen nicht gewinnen lassen, werden bereitet, indem man in die wasserfreie Säure trockenes Ammoniakgas einleitet oder sie mit gepulvertem Ammoniumcarbonat neutralisirt. Bei der directen Destillation des Ammoniumsalzes zerfällt ein grosser Theil wieder in Ammoniak und freie Säure: man erhält daher zunächst einen aus zurückgebildeter Säure bestehenden Vorlauf, dann das viel höher siedende Amid; man kann den Vorlauf wiederum mit Ammoniak sättigen und durch nochmalige Destillation einen weiteren Theil der Säure in ihr Amid verwandeln u. s. f.[3]. Weit zweckmässiger aber ist es, das Ammoniumsalz vor der Destillation zunächst im geschlossenen Rohr 5—6 Stunden auf ungefähr 230° zu erhitzen; die Amidbildung ist dann schon weit vorgeschritten, und durch Destillation des Rohrinhalts erhält man in der Regel sofort 70 bis 80 % der theoretischen Ausbeute; in den höheren Reihen kann man auch nach dem Erhitzen im geschlossenen Rohr einfach das auskrystallisirte Amid von der Lösung des unveränderten Ammoniumsalzes durch Absaugen trennen[4]. — Statt des Ammoniumsalzes der Fettsäure verwendet man zuweilen ein Gemenge ihres Natriumsalzes mit der äquivalenten Menge Salmiak[3, 5].

Aus den Säureestern erhält man die Amide durch Digestion mit wässrigem Ammoniak:

$$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + NH_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + OH \cdot C_2H_5.$$

---

[1] Kündig, Ann. **105**, 277. [2] Menschutkin, J. pr. [2] **29**, 422, 442, 445. [3] Vgl. Keller, J. pr. [2] **31**, 363. [4] A. W. Hofmann, Ber. **15**, 979. [5] Petersen, Ann. **107**, 331.

Bei den in Wasser ziemlich löslichen Estern — wie Ameisensäure- und Essigsäureester — verläuft die Reaction schon bei längerem Stehen in der Kälte einigermassen glatt; bei den höheren Estern muss man in geschlossenen Röhren erhitzen und erhält nur unbefriedigende Ausbeuten[1].

Sehr glatt bilden sich die Amide aus den Säureanhydriden oder Säurechloriden durch Einwirkung von Ammoniak:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix} \Big> O + 2NH_3 = \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 \\ CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix} + H_2O$$

$$CH_3 \cdot CO \cdot Cl + 2NH_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + NH_4Cl;$$

namentlich für die Amide hochmolecularer Carbonsäuren ist die Darstellung mit Hülfe der Chloride die geeignetste[2].

Alle bisher erwähnten Reactionen können auch zur Darstellung alkylirter Amide dienen, wenn man anstatt des Ammoniaks sich primärer oder secundärer Amine bedient, z. B.:

$$H \cdot CO \cdot OH.NH(C_2H_5)_2 = H \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2 + H_2O$$

$$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + NH_2(CH_3) = CH_3 \cdot CO \cdot NH(CH_3) + OH \cdot C_2H_5$$

$$CH_3 \cdot COCl + 2NH(CH_3)_2 = CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2 + NH(CH_3)_2.HCl.$$

Unmittelbar aus den Säuren erhält man die Amide (neben Nitrilen) durch Destillation mit Rhodankalium in mässiger Ausbeute[3]:

$$CH_3 \cdot CO \cdot OH + NH:CS = CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + COS.$$

Bessere Ausbeuten werden erzielt, wenn man Rhodanammonium (1 Mol.) mit der wasserfreien Säure ($2^1/_2$ Mol.) längere Zeit unter Rückfluss bei schwacher Siedehitze digerirt[4].

Wie die Nitrile durch Wasserentziehung aus den Amiden entstehen (s. S. 294), so können sie umgekehrt durch Wasseranlagerung wieder in die Amide übergehen. Diese Wasseranlagerung kann durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure, durch Schütteln mit concentrirter Salzsäure bewirkt werden; besonders leicht geht sie unter der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung[5] bei etwa 40° vor sich:

$$C_5H_{11} \cdot CN + 2H_2O_2 = C_5H_{11} \cdot CO \cdot NH_2 + O_2 + H_2O.$$

Von Reactionen, welche zur Bildung alkylirter Säureamide führen, sei ferner erwähnt die Einwirkung von Fettsäuren auf Isocyansäureester[6] und auf Carbylamine[7] (vgl. S. 251—252):

$$CH_3 \cdot CO \cdot OH + C_2H_5 \cdot N:CO = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5 + CO_2$$

$$C \equiv N \cdot CH_3 + 2CH_3 \cdot CO \cdot OH = CHO \cdot NH \cdot CH_3 + (CH_3 \cdot CO)_2O,$$

---

[1] A. W. Hofmann, Ber. **15**, 978. Vgl. ferner: Bonz, Ztschr. f. physik. Chem., **2**, 865.

[2] Krafft u. Stauffer, Ber. **15**, 1728.

[3] Letts, Ber. **5**, 669. — Hemilian, Ann. **176**, 7. — A. W. Hofmann, Ber. **15**, 978. Anm. — Mehlis, Ann. **185**, 367.

[4] J. Schulze, J. pr. [2] **27**, 512.

[5] Radziszewski, Ber. **18**, 355.

[6] Wurtz, Ann. ch. [3] **42**, 53.

[7] Gautier, Ann. **151**, 240.

die Einwirkung von Chloral auf Amine[1]:

$$CCl_3 \cdot CHO + NH_2 \cdot C_2H_5 = CHCl_3 + H \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$$

und die merkwürdige BECKMANN'sche Umlagerung von Ketoximen mit tertiären Wasserstoffatomen unter dem Einfluss des Acetylchlorids (vgl. Kap. 11, Oxime)[2]:

$$(CH_3)_2CH-\underset{\underset{N\cdot OH}{\|}}{C}-CH(CH_3)_2 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH(CH_3)_2.$$

Allgemeine Charakteristik. Die primären Amide der Fettsäuren sind feste krystallisirbare, farblose Substanzen; nur das erste Glied — das Formamid — ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Die niederen Glieder sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich, an der Luft zerfliesslich und können unzersetzt destillirt werden (das Formamid zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck theilweise in CO und NH_3); sie zeigen in der Regel einen charakteristischen, unangenehmen Geruch, welcher aber nur von Verunreinigungen herrührt. Reines Acetamid ist fast geruchlos[3]. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Löslichkeit in Wasser ab; die hochmolecularen Amide sind in Wasser kaum löslich; in Alkohol und Aether lösen sie sich. Während die primären Amine stets viel leichter flüchtig als die ihnen entsprechenden Hydroxylverbindungen — die Alkohole — sind, sieden die Amide stets weit höher als die zugehörigen Säuren. Die Tabelle Nr. 20 auf S. 369 enthält die Schmelzpunkte und Siedepunkte mehrerer Fettsäureamide.

In ihrer Constitution zwar den primären Aminen vergleichbar, sind die primären Säureamide in ihrem chemischen Charakter durchaus andersartig. Beim Eintritt eines Alkylrestes in das Ammoniakmolecül blieb die basische Natur der Stammverbindung erhalten; die Alkylamine erwiesen sich als kräftige Basen von alkalischer Reaction. Mit dem elektronegativen Säureradical dagegen tritt in das Ammoniakmolecül ein Factor, welcher dem basischen Charakter entgegenwirkt; die Säureamide sind daher indifferente Verbindungen von neutraler Reaction. Freilich vollständig wird der basische Theil des Molecüls — die -NH_2-Gruppe — durch den Acylrest nicht paralysirt. Die Säureamide besitzen noch die Fähigkeit, sich mit starken Säuren zu lockeren Verbindungen zu vereinigen. So bildet das Acetamid mit concentrirter Salzsäure die Verbindung $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 . HCl$, welche bei längerem Stehen über Aetznatron in die Verbindung $2(CH_3 \cdot CO \cdot NH_2) . HCl$ übergeht[4]; letztere erhält man direct in langen spitzen Nadeln beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholisch-ätherische Lösung des Amids[5]. Mit Salpetersäure entsteht das Nitrat $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 . HNO_3$, welches aus Aether und Chloroform krystallisirt erhalten werden kann[5,6]. Diese Verbindungen reagiren stark sauer und

[1] A. W. HOFMANN, Ber. **5**, 247.
[2] V. MEYER u. WARRINGTON, Ber. **20**, 500.
[3] G. HOFMANN, Ann. **250**, 315. — BONZ, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 867.
[4] PINNER u. KLEIN, Ber. **10**, 1896. [5] STRECKER, Ann. **103**, 321.
[6] FRANCHIMONT, Rec. trav. chim. **2**, 340.

Tabelle Nr. 20.

Name.	Formel.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.
Formamid[1.3]	$H \cdot CO \cdot NH_2$	—	200—212°
Acetamid[1.3]	$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$	+ 82°	223°
Propionamid[1—3]	$C_2H_5 \cdot CO \cdot NH_2$	79°	213°
Norm. Butyramid[1.4.5]	$C_3H_7 \cdot CO \cdot NH_2$	115°	216°
Isobutyramid[1.6.7]	"	128—129°	216—220°
Norm. Valeramid[8.9]	$C_4H_9 \cdot CO \cdot NH_2$	114—116°(?)	—
Isovaleramid[1.6]	"	126—128°	230—232°
Norm. Capronamid[1.9.10]	$C_5H_{11} \cdot CO \cdot NH_2$	100°	255°
Oenanthamid[1.9.11.12]	$C_6H_{13} \cdot CO \cdot NH_2$	95°	250—258°
Caprylamid[1.9.13]	$C_7H_{15} \cdot CO \cdot NH_2$	105—106°	—
Pelargonamid[1.9.14]	$C_8H_{17} \cdot CO \cdot NH_2$	99°	—
Caprinamid[1.15]	$C_9H_{19} \cdot CO \cdot NH_2$	98°	—
—	—	—	—
Laurinamid[16]	$C_{11}H_{23} \cdot CO \cdot NH_3$	102°	—
—	—	—	—
Myristinamid[16—18]	$C_{13}H_{27} \cdot CO \cdot NH_2$	102°	—
—	—	—	—
Palmitinamid[16.19]	$C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot NH_2$	106—107°	—
—	—	—	—
Stearinamid[1.16.19]	$C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot NH_2$	109°	—
—	—	—	—
Arachinamid[20]	$C_{19}H_{39} \cdot CO \cdot NH_2$	98—99°	—

Zur Kennzeichnung der alkylirten Amide seien der Tabelle noch die folgenden Daten hinzugefügt: Methylformamid[21.22], $H \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, ist flüssig, siedet bei 180—185° und besitzt bei 19° das spec. Gew. 1·011. Diäthylformamid[21.23], $H \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, ist flüssig, siedet bei 177—178° und besitzt bei 19° das spec. Gew. 0·908. Methylacetamid[24.26], $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, schmilzt bei 28°, siedet bei 206°. Dimethylacetamid[26], $CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$, ist flüssig, siedet bei 165.5° und besitzt bei 20° das spec. Gew. 940. Diäthylacetamid[25.26], $CH_3 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, ist flüssig, siedet bei 185—186° und besitzt bei 8·5° das spec. Gew. 0·925.

Citate zu der Tabelle Nr. 20: [1] A. W. Hofmann, Ber. **15**, 977. — [2] Sestini, Ztschr. Chem. **1871**, 34. — [3] J. Schulze, J. pr. [2] **27**, 512. — [4] Chancel, Ann. **52**, 294. — [5] Buckton u. Hofmann, Ann. **100**, 152. — [6] Letts, Ber. **5**, 669. — [7] Münch, Ann. **180**, 340. — [8] Weidel u. Ciamician, Ber. **13**, 69. — [9] A. W. Hofmann, Ber. **17**, 1406. — [10] Henry, Ber. **2**, 495. — [11] Malerba, Ann. **91**, 103. — [12] Mehlis, Ann. **185**, 368. — [13] Fellétar, Jb. **1868**, 624. — [14] Schalfejew, Ber. **6**, 1252. — [15] Rowney, Ann. **79**, 243. — [16] Krafft u. Stauffer, Ber. **15**, 1728. — [17] Masino, Ann. **202**, 174. — [18] Reimer u. Will, Ber. **18**, 2016. — [19] Carlet, Jb. **1859**, 367. — [20] Scheven u. Gössmann, Ann. **97**, 262. — [21] Linnemann, Jb. **1869**, 601. — [22] Gautier, Ann. **151**, 242. — [23] Wallach, Ann. **214**, 240, 272. — Wallach u. Lehmann, Ann. **237**, 239. — [24] A. W. Hofmann, Ber. **14**, 2729. — [25] Wallach, Ann. **214**, 235. — [26] Franchimont, Rec. trav. chim. **2**, 329.

zerfallen leicht. Die alkylirten Amide sind stärker basisch[1]; sie bilden beständige Platindoppelsalze, wie z. B. $[H \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2 . HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$.

[1] Wallach, Ann. **214**, 240. — Wallach u. Lehmann, Ann. **237**, 239.

Der Einfluss des Acylrestes tritt besonders deutlich in dem Umstand hervor, dass die Wasserstoffatome des Ammoniakrestes durch seine Nähe die Fähigkeit erlangen, gegen Metallatome ausgetauscht werden zu können (vgl. indess S. 374); mit besonderer Leichtigkeit treten die Quecksilberatome in den Amidrest der Säureamide ein. Wässrige Amidlösungen lösen Quecksilberoxyd auf; beim Eindunsten der Lösungen erhält man salzartige Quecksilberverbindungen der Amide[1], wie z. B. das Quecksilberacetamid[2] $(CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2Hg$, welches aus Alkohol in durchsichtigen Krystallen vom Schmelzpunkt 195° anschiesst.

Zinkverbindungen[3] entstehen bei der Einwirkung von Zinkalkylen auf die Amide in ätherischer Lösung unter Entwickelung von Kohlenwasserstoffen:

$$2\,CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2Zn + 2\,C_2H_6;$$

sie werden von Wasser unter Rückbildung der Amide und Abscheidung von Zinkoxydhydrat zersetzt.

Von den Aminen unterscheiden sich die Amide ferner dadurch durchgreifend, dass in ihrem Molecül die Bindung zwischen dem Ammoniakrest und dem organischen Radical sehr leicht aufgehoben werden kann. Schon durch Erhitzen mit Wasser (vgl. S. 366) werden sie in Ammoniak und Säure gespalten:

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot OH + NH_3;$$

rascher und vollständiger verläuft diese „Verseifung" bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien.

Der zeitliche Verlauf der Amidspaltung kann ebenso, wie die Esterverseifung (vgl. S. 358), als Grundlage für die Bestimmung der Reactionsgeschwindigkeit von Säuren benutzt werden[4].

Der Spaltung durch Wasser analog ist die Zersetzung der Amide, welche durch Erhitzen mit Alkoholen auf höhere Temperaturen bewirkt wird; sie kann in zwei Richtungen verlaufen — einerseits unter Bildung von Ester und Ammoniak, andererseits unter Bildung eines Aminsalzes[5]:

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + CH_3 \cdot OH = CH_3 \cdot CO \cdot OCH_3 + NH_3$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + CH_3 \cdot OH = CH_3 \cdot CO \cdot OH + NH_2 \cdot CH_3.$$

Concentrirte Salpetersäure zersetzt die Amide unter Entwickelung von Stickoxydul[6]:

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + HNO_3 = CH_3 \cdot CO \cdot OH + N_2O + H_2O.$$

Wasserentziehende Mittel, wie Phosphorpentoxyd, erzeugen Nitrile (vgl. S. 294):

$$CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown O \end{matrix} - H_2O \quad = \quad CH_3 \cdot C \equiv N;$$

[1] Dessaignes, Ann. **82**, 231.

[2] Markownikoff, Ztschr. Chem. **1863**, 534. — Strecker, Ann. **103**, 324. — Tafel u. Enoch, Ber. **23**, 1553.

[3] Gal, Bull. **39**, 647. [4] Ostwald, J. pr. [2] **27**, 1.

[5] Baubigny, Compt. rend. **95**, 646; **103**, 149. — R. Seiffert, Ber. **18**, 1357. — Bonz, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 882.

[6] Franchimont, Rec. trav. chim. **2**, 329.

die Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Schwefelphosphor[1] führt ebenfalls zur Bildung von Nitrilen, nachdem verschiedene Zwischenstufen (Amidchloride, Imidchloride, Thioamide, vgl. S. 373, 375—376) durchlaufen sind.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der Amide gegen Brom in alkalischer Lösung, welches von A. W. HOFMANN[2] eingehend untersucht worden ist. Es bilden sich durch Eintritt von Bromatomen in den Amidrest Bromsubstitutionsprodukte, welche ihrerseits weiter eine Reihe merkwürdiger Umwandlungen erleiden. Beim Auflösen von Acetamid in Brom scheint zunächst ein lockeres Additionsprodukt zu entstehen, welches schon beim Verdunsten das Brom abgiebt und reines Acetamid zurücklässt. Fügt man nun zu einer Mischung von 1 Mol. Brom und 1 Mol. Acetamid unter Abkühlung etwa 10procentige Kalilauge in kleinen Portionen bis zur Entfärbung, so erhält man aus der Lösung, nachdem sich zunächst Bromkalium abgeschieden hat, das Acetmonobromamid, $CH_3 \cdot CO \cdot NHBr + H_2O$, in farblosen, tafelförmigen Krystallen; das Krystallwasser kann bei 50° ausgetrieben werden, die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 108°. Das Acetbromamid ist äusserst reactionsfähig; Ammoniak, Anilin wirken mit der grössten Heftigkeit unter Rückbildung von Acetamid darauf ein; Silbercarbonat erzeugt in ebenfalls sehr heftiger Reaction unter Entziehung von Bromwasserstoff durch eine merkwürdige Verschiebung der —CO—Gruppe den Isocyansäuremethylester:

$$CH_3 \cdot CO \cdot NHBr - HBr = CH_3 \cdot N : CO.$$

Diese Reaction liefert den Schlüssel zum Verständniss der eigenthümlichen Verwandlungen, welche das Bromamid unter dem Einfluss der Alkalien erleidet. Erwärmt man es mit Alkalien, so erhält man Methylamin; auch hier ist vermuthlich der Isocyansäureester als primäres Reactionsprodukt anzusehen, welches aber von dem Alkali gleich weiter gespalten wird:

$$CH_3 \cdot N : CO + H_2O = CH_3 \cdot NH_2 + CO_2.$$

Es beruht hierauf eine Darstellungsmethode der primären Amine (vgl. S. 235). — Erwärmt man moleculare Mengen von Acetamid und Acetmonobromamid mit Alkalien, so vereinigt sich der Isocyansäureester im Augenblick des Entstehens mit Acetamid zu Methylacetylharnstoff:

$$CH_3 \cdot N : CO + NH_2 \cdot CO \cdot CH_3 = \begin{matrix} CH_3 \cdot NH \\ CH_3 \cdot CO \cdot NH \end{matrix} \rangle CO.$$

Verbindungen vom Typus dieses Harnstoffs erhält man daher auch direct aus den Amiden, wenn man auf die Mischung von 2 Mol. Amid mit 1 Mol. Brom Alkalien wirken lässt, so z. B. aus Capronamid $C_5H_{11} \cdot CO \cdot NH_2$ Amylcaproylharnstoff $\begin{matrix} C_5H_{11} \cdot NH \\ C_5H_{11} \cdot CO \cdot NH \end{matrix} \rangle CO$ etc.

[1] HENRY, Ber. **2**, 305, 494. [2] Ber. **14**, 2725; **15**, 407, 752; **17**, 1407.

Dem Acetbromamid analoge Verbindungen sind aus dem Propionamid und Isobutyramid gewonnen. In den höheren Reihen gelingt die Isolirung der Bromderivate nicht mehr; wohl aber treten die auf ihrer Bildung beruhenden Umsetzungen der Amide mit alkalischer Bromlösung — Erzeugung des gemischten Harnstoffs bei Anwendung von 2 Mol. Amid und 1 Mol. Brom, Erzeugung des um ein Kohlenstoffatom ärmeren Amins bei Anwendung von 1 Mol. Amid und 1 Mol. Brom — ein. Bei der letzteren Reaction wird in den höheren Reihen das Amin infolge weitergehender Einwirkung der alkalischen Bromlösung zum Theil in das Nitril von gleicher Kohlenstoffzahl übergeführt (s. S. 295); die Reaction ermöglicht hier also einen successiven Abbau der Carbonsäuren von einem Gliede zu dem um ein Kohlenstoffatom ärmeren Gliede:

$$C_8H_{17}\cdot CO\cdot NH_2 \longrightarrow C_7H_{15}\cdot CN$$
$$C_7H_{15}\cdot CO\cdot NH_2 \longrightarrow C_6H_{13}\cdot CN$$
$$C_6H_{13}\cdot CO\cdot NH_2 \longrightarrow C_5H_{11}\cdot CN \text{ etc.}$$

Uebergiesst man das Acetbromamid mit Salzsäure, so entsteht unter Bromentwickelung:

$$2CH_3\cdot CO\cdot NHBr + HCl = CH_3\cdot CO\cdot NHCl + CH_3\cdot CO\cdot NH_2 + Br_2$$

das Acetchloramid $CH_3\cdot CO\cdot NHCl$ (Schmelzpunkt 110°), welches auch direct durch die Einwirkung des Chlors auf Acetamid erhalten werden kann. Bei weiterer Einwirkung der Salzsäure wird Chlor entwickelt, und Acetamid regenerirt:

$$CH_3\cdot CO\cdot NHCl + HCl = CH_3\cdot CO\cdot NH_2 + Cl_2.$$

Acetdibromamid $CH_3\cdot CO\cdot NBr_2$ erhält man aus dem Monobromamid durch weitere Einwirkung von alkalischer Bromlösung; es bildet goldgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 100° und verwandelt sich beim Kochen mit Wasser zunächst in Monobromamid, dann in Acetamid. Zersetzt man das Gemisch von 1 Mol. Brom und 1 Mol. Acetamid mit starker Natronlauge, so erhält man eine eigenthümliche Natriumverbindung: $CH_3\cdot CO\cdot NNaBr.Br_2.H_2O$, aus welcher ebenfalls das Dibromamid erhalten werden kann; mit wenig Wasser übergossen, geht sie unter Abspaltung von Bromnatrium und Wasser in letzteres über:

$$CH_3\cdot CO\cdot NNaBr.Br_2.H_2O = CH_3\cdot CO\cdot NBr_2 + NaBr + H_2O.$$

Secundäre und tertiäre Amide[1].

Secundäre Amide bilden sich beim Erhitzen primärer Amide im trockenen Salzsäurestrom, durch Siedenlassen der primären Amide mit Säureanhydriden:

$$CH_3\cdot CO\cdot NH_2 + (CH_3\cdot CO)_2O = (CH_3\cdot CO)_2NH + CH_3\cdot CO\cdot OH,$$

ferner durch Erhitzen von Nitrilen mit Fettsäuren:

$$CH_3\cdot C{\equiv}N + OH\cdot CO\cdot CH_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3;$$

alkylirte secundäre Amide entstehen durch Erhitzen von Isocyansäureestern mit Säureanhydriden:

$$CO:N\cdot C_2H_5 + (CH_3\cdot CO)_2O = CO_2 + (CH_3\cdot CO)_2N\cdot C_2H_5,$$

tertiäre Amide durch Erhitzen von Nitrilen mit Säureanhydriden:

$$CH_3\cdot C{\equiv}N + O(CO\cdot CH_3)_2 = CH_3\cdot CO\cdot N(CO\cdot CH_3)_2.$$

Diacetamid $(CH_3\cdot CO)_2NH$ schmilzt bei 78°, siedet bei 223°, ist in Wasser

---

[1] Vgl. Gautier, Compt. rend. **67**, 1255. — Linnemann, Jb. **1869**, 603. — Wurtz. Ann. ch. [3] **42**, 54. — Strecker, Ann. **103**, 327. — Wichelhaus, Ber. **3**, 847. — A. W. Hofmann, Ber. **14**, 2731; **15**, 982. — Hentschel, Ber. **23**, 2394. — Franchimont, Rec. trav. chim. **2**, 344. — Otto u. Tröger, Ber. **23**, 759.

leicht löslich, aber nicht wie das Acetamid zerfliesslich, reagirt neutral und wird in ätherischer Lösung durch Salzsäuregas nicht gefällt (Unterschied von Acetamid). Beim Erhitzen für sich wird es in Acetonitril und Essigsäure zersetzt; in ätherischer Lösung mit Natrium erwärmt, geht es in die zerfliessliche Natriumverbindung $(CH_3 \cdot CO)_2NNa$ über, welche mit Jodmethyl unter Bildung des Methyldiacetamids $(CH_3 \cdot CO)_2N \cdot CH_3$ (Siedepunkt 192—193°) reagirt. Aethyldiacetamid $(CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_2H_5$ ist flüssig, siedet gegen 192° und besitzt bei 20° das spec. Gew. 1,009. — Triacetamid $(CH_3 \cdot CO)_3N$ schmilzt bei 78—79° und reagirt neutral. — Dipropionamid $(C_2H_5 \cdot CO)_2NH$ schmilzt bei 153—154°.

VI. Amidchloride, Imidchloride, Imidoäther, Thioamide.

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Amide[1], welche schliesslich zur Bildung von Nitrilen führt (vgl. S. 294), ist so aufzufassen, dass zunächst der Sauerstoff der Gruppe $—CO \cdot NH_2$ durch Chlor ersetzt wird:

$$R \cdot CO \cdot NH_2 + PCl_5 = R \cdot CCl_2 \cdot NH_2 + POCl_3;$$

es entstehen so die durch die Gruppe $—CCl_2 \cdot NH_2$ charakterisirten **Amidchloride**, welche aber sehr unbeständig sind, leicht unter Salzsäureverlust in die die Gruppe $—CCl:NH$ enthaltenden **Imidchloride** übergehen:

$$R \cdot CCl_2 \cdot NH_2 — HCl = R \cdot CCl:NH$$

und daher bislang nicht isolirt werden konnten. Die Imidchloride liegen in den Salzsäure-Verbindungen der Nitrile (s. S. 297) vor:

$$CH_3 \cdot C \equiv N + HCl = CH_3 \cdot CCl:NH;$$

sie spalten ebenfalls leicht Salzsäure ab, um sich in Nitrile zu verwandeln. (Zuweilen bilden sich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amide auch phosphorhaltige Zwischenprodukte.)

Beständiger sind diese Chloride, wenn an Stelle der Amidwasserstoffe Kohlenwasserstoffradicale treten, und dadurch die Nitrilbildung unmöglich gemacht wird:

$$R \cdot CCl_2 \cdot NHR_I; \quad R \cdot CCl:NR_I; \quad R \cdot CCl_2 \cdot NR_IR_{II}.$$

In der aromatischen Reihe ist die Isolirung mehrerer derartiger Chloride gelungen, in der Fettreihe konnten sie bisher nicht erhalten werden, da sich die primären Einwirkungsprodukte des Phosphorpentachlorids auf alkylirte Amide, wie Aethylacetamid, Diäthylformamid, leicht unter Bildung complicirterer Basen zersetzen, indem mehrere Molecüle sich unter Austritt von Salzsäure vereinigen; so erhält man z. B. aus Aethylacetamid eine Base $C_8H_{15}ClN_2$, welche man sich aus 2 Mol. des Imidchlorids entstehend denken kann:

$$2CH_3 \cdot CCl:N \cdot C_2H_5 = C_8H_{15}ClN_2 + HCl.$$

Die Imidchloride lassen sich als Chloride von **Imidsäuren** auf-

[1] Wallach, Ann. 184, 1.

fassen. Derartige Säuren, welche die Gruppe $-C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown NH\end{smallmatrix}$ enthalten würden und daher den Säureamiden isomer wären:

$$R\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown NH\end{smallmatrix} \qquad R\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix},$$

Imidsäure Säureamid

sind bisher nicht erhalten worden. Es ist indessen nicht ausgeschlossen. dass die Säureamide bei gewissen Reactionen die Gruppirung der Imidsäuren annehmen. Bisher hat sich noch kein strenger Beweis dafür erbringen lassen, dass in den früher erwähnten Metallverbindungen der Amide (s. S. 370) das Metallatom am Stickstoff haftet; es ist nicht unmöglich, dass sie vielmehr als Salze der Imidsäuren, z. B. des Quecksilberacetamid nach der Formel:

$$CH_3\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup O-Hg-O\diagdown\\ \diagdown NH \quad NH\diagup\!\!\!\diagup\end{smallmatrix}C\cdot CH_3$$

constituirt, anzusehen sind. In der aromatischen Reihe (vgl. Benzamid. Bd. II) sind Thatsachen aufgefunden worden, welche sehr für die letztere Auffassung in's Gewicht fallen[1].

Während die Existenzfähigkeit der f r e i e n Imidsäuren noch fraglich ist, sind Ester von Imidsäuren, **Imidoäther**[2] $R\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup OR_I\\ \diagdown NH\end{smallmatrix}$, in grösserer Zahl bekannt. Man erhält ihre Chlorhydrate, wenn man Salzsäuregas in ein durch absoluten Aether verdünntes Gemisch von äquivalenten Mengen eines Nitrils und eines Alkohols unter guter Abkühlung einleitet; es entstehen hierbei zunächst die Chlorhydrate von Chloramidoäthern, z. B.:

$$CH_3\cdot C\equiv N + C_2H_5\cdot OH + 2\,HCl \;=\; CH_3\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ -O\cdot C_2H_5\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix}.HCl;$$

letztere aber sind äusserst unbeständig und gehen sehr leicht unter Verlust eines Salzsäuremolecüls in die Chlorhydrate der Imidoäther über:

$$CH_3\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ -O\cdot C_2H_5\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix}.HCl = HCl + CH_3\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!\diagup NH\\ \diagdown O\cdot C_2H_5\end{smallmatrix}.HCl.$$

Diese Chlorhydrate sind meist schön krystallisirte Verbindungen; beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Abgabe von Halogenalkyl und Bildung von Säureamid:

$$CH_3\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!\diagup NH\\ \diagdown O\cdot C_2H_5\end{smallmatrix}.HCl = C_2H_5\cdot Cl + CH_3\cdot CO\cdot NH_2.$$

---

[1] TAFEL u. ENOCH, Ber. **23**, 103.
[2] PINNER, Ber. **16**, 352, 1643; **17**, 182. 184. 2002.

Versetzt man sie unter Aether mit Natronlauge, so erhält man die freien Imidoäther; Acetimidoäthyläther $CH_3 \cdot C \begin{cases} NH \\ O \cdot C_2H_5 \end{cases}$ ist eine eigenthümlich riechende, bei 97° siedende Flüssigkeit. Eingehender untersucht sind die aus wasserfreier Blausäure gewinnbaren Chlorhydrate der Formimidoäther, wie $CH \begin{cases} NH \\ O \cdot C_2H_5 \end{cases} .HCl$.

Die Chlorhydrate der Imidoäther zeigen eine Reihe bemerkenswerther Umwandlungen. Bringt man sie mit einem Alkohol im Ueberschuss zusammen, so lösen sie sich zunächst theilweise auf, bald aber beginnt Zersetzung unter Abscheidung von Salmiak und Bildung eines Orthoesters (vgl. S. 362—363):

$$CH \begin{cases} NH \\ O \cdot C_2H_5 \end{cases} .HCl + 2C_2H_5 \cdot OH = CH \begin{cases} (O \cdot C_2H_5)_2 \\ O \cdot C_2H_5 \end{cases} + NH_4Cl.$$

Mit alkoholischem Ammoniak liefern sie Amidine:

$$CH \begin{cases} NH \\ O \cdot C_2H_5 \end{cases} .HCl + NH_3 = CH \begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases} .HCl + C_2H_5 \cdot OH;$$

ähnlich wirken Amine (vgl. S. 377) und Phenylhydrazin ein. Essigsäureanhydrid — auf das behufs Umwandlung in essigsaures Salz mit Natriumacetat versetzte Chlorhydrat wirkend — erzeugt ein Imidoacetat:

$$CH \begin{cases} NH \\ O \cdot C_2H_5 \end{cases} + (CH_3 \cdot CO)_2O = CH \begin{cases} NH \\ O \cdot CO \cdot CH_3 \end{cases} + CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5.$$

Das Formimidoacetat $CH \begin{cases} NH \\ O \cdot CO \cdot CH_3 \end{cases}$ bildet weisse, in Aether lösliche, bei 70° schmelzende Prismen.

Ob die **geschwefelten Amide** den sauerstoffhaltigen Amiden entsprechend als wahre Thioamide $R \cdot C \begin{cases} NH_2 \\ S \end{cases}$ oder nicht vielmehr als Thioimidsäuren $R \cdot C \begin{cases} NH \\ SH \end{cases}$ aufzufassen sind[1], ist noch nicht ausgemacht. Im Sinne der letzteren Formel reagiren sie z. B. gegen Chloraceton:

$$CH_3 \cdot C \begin{cases} NH \\ SH \end{cases} + \begin{matrix} O{=}C{-}CH_3 \\ | \\ Cl{-}CH_2 \end{matrix} = H_2O + HCl + CH_3 \cdot C \begin{cases} N{-}C{-}CH_3 \\ \quad\ \ | \\ S{-}CH \end{cases}.$$

---

[1] Wallach, Ber. 7, 902 Anm.

Thioacetamid[1] $CH_3 \cdot CSNH_2$, welches aus Acetonitril durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff:

$$CH_3 \cdot CN + H_2S = CH_3 \cdot CSNH_2,$$

aus Acetamid durch Behandlung mit Schwefelphosphor gewonnen wird, bildet farblose Tafeln, schmilzt bei 108° und löst sich — ebenso wie Acetamid — leicht in Wasser, aber auch in Aether, worin Acetamid kaum löslich ist. Es ist leicht veränderlich; Säuren und Basen zerlegen es in Essigsäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. — Thiopropionamid[2] $C_2H_5 \cdot CSNH_2$ schmilzt bei 42—43° und ist in Wasser schwer löslich.

Genauer untersucht sind mehrere Abkömmlinge von geschwefelten Fettsäureamiden, welche an das Stickstoffatom aromatische Reste gebunden enthalten: Thioanilide, wie z. B. $CH_3 \cdot CSNH \cdot C_6H_5$. Diese Verbindungen verhalten sich in den meisten Reactionen so, als ob sie Derivate der Thioimidsäuren, z. B. $CH_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup SH \\ \diagdown N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$, wären. So bilden sie Salze und Ester, in welchen das Metallatom bezw. der Alkylrest an Schwefel gebunden ist:

$$CH_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup SK \\ \diagdown N \cdot C_6H_5 \end{matrix} \qquad CH_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup S \cdot CH_3 \\ \diagdown N \cdot C_6H_5 \end{matrix}.$$

Diesen Thioimidsäure-Estern isomere Verbindungen liegen in den zweifach substituirten wahren Thioamiden, wie $CH_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown N < \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{matrix}$ vor (Näheres vgl. in Bd. II: Thioanilide).

VII. Amidine und Amidoxime.

Als Amidine[3] bezeichnet man Verbindungen, welche man sich aus den Säureamiden durch Austausch des Sauerstoffatoms gegen die Imidgruppe =NH entstehend denken kann:

$$\underset{\text{Säureamid.}}{CH_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}} \qquad \underset{\text{Amidin.}}{CH_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}}.$$

Die Amidine der Fettsäure-Reihe[4] sind auf zwei Wegen erhalten — durch Erhitzen der Säureamide im Salzsäure-Strom:

$$2CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 = CH_3 \cdot C\begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + CH_3 \cdot CO \cdot OH$$

und durch Einwirkung von Ammoniak auf die salzsauren Imidoäther:

[1] Bernthsen, Ann. **192**, 46. — A. W. Hofmann, Ber. **11**, 340. — Hantzsch, Ann. **250**, 264.

[2] Hubacker, Ann. **259**, 229.

[3] Strecker, Ann. **103**, 328. — A. W. Hofmann, J. pr. **97**, 267. — Wallach, Ann. **184**, 121.

[4] Strecker, Ann. **103**, 328. — Wallach, Ann. **184**, 116. — Gautier, Ztschr. Chem. **1867**, 659. — Pinner u. Klein, Ber. **11**, 1484. — Pinner, Ber. **16**, 357, 1647, 1659; **17**, 171; **22**, 1600. — A. W. Hofmann, Ber. **17**, 1924.

$$H\cdot C\begin{matrix}\diagup O\cdot C_2H_5\\ \diagdown NH\end{matrix}.HCl + NH_3 = H\cdot C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH\end{matrix}.HCl + C_2H_5\cdot OH.$$

Namentlich die letztere Reaction eignet sich zu ihrer Gewinnung; wendet man bei derselben statt des Ammoniaks primäre oder secundäre Amine an, so kann man zu alkylirten Amidinen gelangen:

$$HC\begin{matrix}\diagup O\cdot C_2H_5\\ \diagdown NH\end{matrix}.HCl + 2NH_2\cdot CH_3 = H\cdot C\begin{matrix}\diagup NH\cdot CH_3\\ \diagdown N\cdot CH_3\end{matrix}.HCl + C_2H_5\cdot OH + NH_3,$$

$$H\cdot C\begin{matrix}\diagup O\cdot C_2H_5\\ \diagdown NH\end{matrix}.HCl + NH(CH_3)_2 = H\cdot C\begin{matrix}\diagup N(CH_3)_2\\ \diagdown NH\end{matrix}.HCl + C_2H_5\cdot OH.$$

Die Amidine sind kräftige, einsäurige Basen, welche beständige Salze bilden. Die Chlorhydrate sind meist gut krystallisirbar und in Wasser und Alkohol leicht löslich; die freien Amidine der Fettreihe besitzen alkalische Reaction, sind sehr unbeständig und zerfallen leicht in Ammoniak und die entsprechende Säure:

$$CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + 2H_2O = CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown OH\end{matrix} + 2NH_3.$$

Das Chlorhydrat des Methenylamidins $CH\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}.HCl$ schmilzt bei ungefähr 81°, des Dimethyl-Methenylamidins $CH\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown N(CH_3)_2\end{matrix}.HCl$ bei 168—169°, des Aethenylamidins $CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}.HCl$ bei 164—165°, des Propenylamidins $C_2H_5\cdot C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}.HCl$ bei 129°, des Hexenylamidins $C_5H_{11}\cdot C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}.HCl$ bei 106—107°. Freies Diäthyl-Aethenylamidin $CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup NH\cdot C_2H_5\\ \diagdown N\cdot C_2H_5\end{matrix}$ ist flüssig, mit Wasser mischbar, siedet unzersetzt bei 165—168° und fällt die meisten Metallsalze ähnlich wie Ammoniak.

Erwärmt man das Gemisch von einem Amidinchlorhydrat und der äquivalenten Menge Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid, so erhält man nur in wenigen Fällen einfache Acetylverbindungen der Amidine, wie das Diacetylformamidin $CH\begin{matrix}\diagup N\cdot CO\cdot CH_3\\ \diagdown NH\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$ — glasglänzende Prismen, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind und bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, sublimiren. In der Regel bewirkt das Essigsäureanhydrid gleichzeitig Condensation zwischen mehreren Amidin-Molecülen, und es entstehen die Acetylderivate von Basen, welche Abkömmlinge des Pyrimidins:

```
      CH
    //  \
  CH     N
  |      |
  CH     CH
    \\  /
      N
```

sind (Näheres vgl. Bd. II: Pyrimidin-Derivate).

Denkt man sich das Sauerstoffatom der Säureamide durch die zweiwerthige Oximido-Gruppe $=N\cdot OH$ vertreten, so gelangt man zu den Amidoximen[1]:

$$R\cdot CO\left\langle\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix}\right. \qquad R\cdot C\left\langle\begin{matrix}N\cdot OH\\NH_2\end{matrix}\right. .$$

Säureamid. Amidoxim.

Amidoxime der Fettsäuren[2] sind durch Vereinigung von Nitrilen mit Hydroxylamin erhalten worden:

$$CH_3\cdot C\equiv N + H_2N\cdot OH = CH_3\cdot C\left\langle\begin{matrix}N\cdot OH\\NH_2\end{matrix}\right. .$$

Die in dieser Reaction entstehenden Verbindungen könnten auch nach der allgemeinen Formel $R\cdot C\left\langle\begin{matrix}NH\cdot OH\\NH\end{matrix}\right.$ constituirt sein; an dem Verhalten der aromatischen Repräsentanten dieser Verbindungsgruppe ist indessen nachgewiesen, dass sie eine Amidgruppe enthalten. Die Reactionen der Amidoxime sind besonders in der aromatischen Reihe verfolgt; sie werden daher eingehender erst an dem Benzenylamidoxim $C_6H_5\cdot C\left\langle\begin{matrix}N\cdot OH\\NH_2\end{matrix}\right.$ (s. Bd. II) dargelegt werden.

Durch die Gegenwart der Amidgruppe erlangen die Amidoxime basische, durch die Gegenwart der Oximidogruppe schwach saure Natur; sie können daher sowohl mit Säuren, wie mit Basen Salze bilden. Mit Mineralsäuren bilden sie beständige, mit Basen leicht zersetzliche Salze; unter den letzteren sind besonders charakteristisch die basischen Kupfersalze $R\cdot C\left\langle\begin{matrix}N\cdot O\cdot Cu\cdot OH\\NH_2\end{matrix}\right.$, welche sich beim Versetzen der Lösungen der Amidoxime mit Fehling'scher Lösung bilden. Die freien Amidoxime sind wenig beständig; schon durch Wasser, schneller durch Säuren oder Alkalien werden sie zunächst unter Abspaltung von Hydroxylamin in Amide:

$$CH_3\cdot C\left\langle\begin{matrix}N\cdot OH\\NH_2\end{matrix}\right. + H_2O = CH_3\cdot C\left\langle\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix}\right. + H_2N\cdot OH$$

übergeführt, welch' letztere bei andauernder Einwirkung in Säuren und Ammoniak zerfallen. Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die

---

[1] Tiemann, Ber. 17, 126; **22**, 2391. — Tiemann u. Krüger, Ber. **17**, 1685.

[2] Lossen u. Schifferdecker, Ann. **166**, 295. — Tiemann, Ber. **18**, 1060. — Nordmann, Ber. 17, 2746. — Jacoby, Ber. **19**, 1500.

Chlorhydrate wird ebenfalls das entsprechende Amid unter Entbindung von Stickoxydul erzeugt:

$$CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup N \cdot OH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} .HCl + NaNO_2 = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + NaCl + N_2O + H_2O.$$

Das Wasserstoffatom der Oximidogruppe kann gegen Alkylreste vertauscht werden; es entstehen dadurch Aether, wie $C_5H_{11} \cdot C \begin{matrix} \diagup N \cdot OC_2H_5 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$, welche nicht mehr saure, sondern nur basische Eigenschaften besitzen. Es wird ferner bei der Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden gegen Säureradicale ausgetauscht $\left(\text{z.B. } C_5H_{11} \cdot C \begin{matrix} \diagup N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} \right)$; in manchen Fällen aber führt die Einwirkung der Säureanhydride zur Bildung von Verbindungen aus der Klasse der in der aromatischen Reihe näher zu besprechenden Azoxime, wie z. B.:

$$CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup N \cdot OH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + O(CO \cdot CH_3)_2 = CH_3 \cdot CO \cdot OH + H_2O + CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup N - O \diagdown \\ \diagdown N \diagup\!\!\diagup \end{matrix} C \cdot CH_3.$$

Diäthenylazoxim.

Methenylamidoxim (Isuretin), $CH \begin{matrix} \diagup N \cdot OH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$ (aus Blausäure), schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 104—105°, ist in Wasser leicht löslich und reagirt stark alkalisch. — Aethenylamidoxim, $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup N \cdot OH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$, schmilzt bei 135°, sein Chlorhydrat, $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup N \cdot OH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} .HCl$, bei 140°. — Hexenylamidoxim, $C_5H_{11} \cdot C \begin{matrix} \diagup N \cdot OH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$ (aus dem Nitril der Isobutylessigsäure), schmilzt bei 58° und ist in Wasser schwer löslich; sein Aethyläther $C_5H_{11} \cdot C \begin{matrix} \diagup N \cdot O \cdot C_2H_5 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$ schmilzt bei 35°, seine Acetylverbindung $C_5H_{11} \cdot C \begin{matrix} \diagup N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$ bei 87°.

Als Derivate des Hydroxylamins sind ferner die Hydroxamsäuren zu nennen — Verbindungen, welche an Stelle des Carbonylsauerstoffatoms der Carboxylgruppe die Oximidogruppe enthalten und demnach der allgemeinen Formel:

$$R \cdot C \begin{matrix} \diagup N \cdot OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

entsprechen. Auch diese Verbindungen sind hauptsächlich in der aromatischen Reihe untersucht (vgl. Benzhydroxamsäuren, Bd. II). Von Repräsentanten der Fettsäure-Reihe ist lediglich die Acethydroxam-

säure[1] $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup N \cdot OH \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$ bekannt, welche leicht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetamid in wässriger Lösung entsteht:

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + NH_2 \cdot OH = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup N \cdot OH \\ \diagdown OH \end{smallmatrix} + NH_3.$$

Sie schmilzt im wasserfreien Zustand bei 87—88°, krystallisirt aus wässriger Lösung mit $^1/_2$ Mol. H_2O, giebt in saurer oder neutraler Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelkirschrothe Färbung, in schwach essigsaurer Lösung mit Kupferacetat ein charakteristisches, unlösliches, dunkelgrünes Kupfersalz.

Elftes Kapitel.

Die gesättigten Aldehyde und Ketone.

(Allgemeines über Constitution und Nomenclatur. — Bildungsweisen. — Gemeinsame Reactionen der Aldehyde und Ketone (Oxime und Hydrazone). — Speciellere Charakteristik der Aldehyde. — Einzelne Aldehyde. — Speciellere Charakteristik der Ketone. — Einzelne Ketone. — Thioaldehyde und Thioketone.)

Constitution und Nomenclatur.

Die für die Molecüle der Aldehyde sowohl wie der Ketone charakteristische Atomgruppe ist die zweiwerthige Carbonylgruppe —CO—; in den Aldehyden ist sie einerseits an einen Kohlenwasserstoffrest, andererseits an ein Wasserstoffatom, in den Ketonen beiderseits an Kohlenwasserstoffreste gebunden:

$$\underset{\text{Aldehyd.}}{R-CO-H} \qquad \underset{\text{Keton.}}{R-CO-R_I.}$$

Im allgemeinen Theil (S. 72) wurde bereits für den Acetaldehyd die dieser allgemeinen Formulirung entsprechende Structurformel $CH_3 \cdot CHO$ begründet. Es wurde gezeigt, dass der Aldehyd keine Hydroxylgruppe enthält, dass sein Sauerstoffatom mithin mit beiden Valenzen an Kohlenstoff haften müsse; von den beiden hiernach denkbaren Formeln:

$$\begin{matrix} CH_2 \diagdown \\ CH_2 \diagup \end{matrix} O \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix}$$

wurde die erste durch das Verhalten des Aldehyds bei der Oxydation ausgeschlossen, während sich in der zweiten der naturgemässe Ausdruck der Zwischenstellung des Aldehyds zwischen primärem Alkohol und Carbonsäure:

---

[1] C. Hoffmann, Ber. **22**, 2854.

$$CH_3—CH_2·OH \qquad CH_3—CO·H \qquad CH_3—CO·OH$$

Alkohol. Aldehyd. Carbonsäure.

bietet.

Da die Ketone in gleicher Weise durch Oxydation der secundären Alkohole entstehen, wie die Aldehyde aus primären Alkoholen, so liegt auch eine analoge Formulirung dieses Uebergangs nahe:

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!>\!C = O,$$

Primärer Alkohol. Aldehyd.

$$\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!>\!C = O.$$

Secundärer Alkohol. Keton.

Die in diesen Formeln enthaltene Schlussfolgerung wird durch andere Bildungsweisen der Ketone, namentlich aber durch ihr Verhalten bestätigt. In der weiter unten folgenden Charakteristik der beiden Körpergruppen (S. 387 ff.) wird ihr gleichartiges Verhalten in einer grossen Zahl von Reactionen hervortreten; es sind dies eben diejenigen Reactionen, deren Eintreten durch die beiden Klassen gemeinsame Carbonylgruppe bedingt wird (vgl. besonders das Verhalten gegen Natriumbisulfit, Blausäure, Hydroxylamin, Phenylhydrazin). Andererseits finden wiederum die Abweichungen der Ketone (bezw. ihrer Derivate) von den Aldehyden ihre Erklärung darin, dass an die Carbonylgruppe in den Aldehyden noch ein Wasserstoffatom, in den Ketonen nur Kohlenwasserstoffreste gebunden sind (vgl. namentlich das Verhalten bei der Oxydation).

Der Name „Aldehyd" soll an die Bildung aus Alkohol durch Wasserstoffentziehung erinnern; er ist zusammengezogen aus „alkohol dehydrogenatus." Im Einzelnen bezeichnet man die Aldehyde zuweilen durch Nennung desjenigen Alkylrests, der in dem entsprechenden Alkohol von gleicher Kohlenstoffzahl sich findet; man nennt also z. B. die Verbindung $CH_3·CHO$ Aethylaldehyd, $C_2H_5·CHO$ Propylaldehyd etc. Diese Bezeichnungsweise ist durchaus unlogisch und kann nur zu Verwirrungen Anlass geben; denn der sogenannte Aethylaldehyd enthält ja gar kein Aethylradical; wollte man ihn als eine Alkylverbindung darstellen, so müsste man ihn vielmehr Methylaldehyd nennen, da in seinem Molecül mit der für die Aldehyde charakteristischen Gruppe —CHO die Methylgruppe $—CH_3$ verknüpft ist.

Zu einer viel rationelleren Nomenclatur gelangt man, wenn man die Beziehungen der Aldehyde zu den Säuren von gleicher Kohlenstoffzahl hervorhebt. Die einander entsprechenden Aldehyde und Säuren enthalten die gleichen sauerstoffhaltigen Radicale R·CO—, der Aldehyd in Verbindung mit Wasserstoff, die Säure in Verbindung mit Hydroxyl:

$$R·CO·H \qquad R·CO·OH.$$

Aldehyd. Säure.

Auf Grund dieser Beziehung kann man die Aldehyde als Wasserstoffverbindungen der Säureradicale bezeichnen, z. B. HCO·H als Formylwasserstoff, CH_3·CO·H als Acetylwasserstoff etc. Gebräuchlicher ist es, die Namen der Aldehyde aus dem Stamm des Namens der zugehörigen Säure und der Endung „Aldehyd“ zusammenzusetzen:

H·COH . . . . . Formaldehyd,
CH_3·COH . . . . Acetaldehyd,
C_2H_5·COH . . . . Propionaldehyd,
C_3H_7·COH . . . . Butyraldehyd etc.

Unter den Ketonen unterscheidet man die einfachen Ketone, deren Carbonylgruppe beiderseits mit dem gleichen Radical verbunden ist, wie CH_3·CO·CH_3, und die gemischten Ketone, in deren Molecülen die Carbonylgruppe zwei verschiedene Radicale verknüpft, wie CH_3·CO·C_2H_5. Man bezeichnet die Ketone gewöhnlich durch Angabe der beiden mit der Carbonylgruppe verbundenen Reste:

CH_3·CO·CH_3 . . . . . Dimethylketon
CH_3·CO·C_2H_5 . . . . . Methyläthylketon etc.

Auch kann man sie als durch die Vereinigung eines Säurerestes mit einem Kohlenwasserstoffrest entstehend sich vorstellen und demzufolge mit Namen, wie

Methyl-acetyl für . . . . CH_3·CO·CH_3
Aethyl-acetyl } für . . CH_3·CO·C_2H_5
Methyl-propionyl }

belegen. Aus den Kohlenwasserstoffen von gleicher Kohlenstoffzahl kann man sie sich durch Substitution zweier an einem und demselben mittelständigen Kohlenstoffatom haftenden Wasserstoffatome mittelst eines Sauerstoffatoms hervorgehend denken; diese Beziehung wird in Namen wie

Ketopropan für CH_3·CO·CH_3
Ketobutan „ CH_3·CO·C_2H_5 etc.

hervorgehoben[1].

Für solche Ketone endlich, welche zwei gleiche Radicale enthalten, bildet man gewöhnlich Namen, welche ihre Beziehungen zu der denselben Kohlenwasserstoffrest enthaltenden Säure hervortreten lassen, aus deren Kalksalz sie durch Destillation gewonnen werden können (s. S. 383). Man hängt an den Stamm des Namens der Säure die Endung „on“:

$(CH_3)_2CO$ . . . . Aceton
$(C_2H_5)_2CO$ . . . . Propion
$(C_3H_7)_2CO$ . . . . Butyron etc.

Um die Endung „on“ für gesättigte Ringe zu reserviren, will Baeyer neuerdings die Ketone „Ketale“ nennen und z. B. das Aceton als „Dimethylketal“ bezeichnen.

[1] Baeyer, Ber. 19, 160.

Gemeinschaftliche Bildungsweisen für Aldehyde und Ketone.

Es ist schon mehrfach erwähnt, dass Aldehyde sowohl wie Ketone durch Oxydation von Alkoholen gewonnen werden können; aus einem primären Alkohol entsteht durch Oxydation ein Aldehyd:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH + O = H_2O + CH_3 \cdot CH_2 \cdot COH,$$

aus einem secundären Alkohol ein Keton:

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 + O = H_2O + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3.$$

Da die secundären Alkohole verhältnissmässig schwer zugänglich sind, so hat diese Bildung für die Darstellung der Ketone, welche ja selbst häufig umgekehrt als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der secundären Alkohole dienen (vgl. S. 145), kaum praktische Bedeutung; wohl aber besitzt sie eine solche für die Darstellung der Aldehyde. Als Oxydationsmittel benutzt man Chromsäure[1], ein Gemisch von Braunstein und Schwefelsäure, oder auch den Luftsauerstoff, indem man ein Gemisch des Alkoholdampfes mit Luft über glühendes Platin oder Kupfer leitet (vgl. die Darstellung des Formaldehyds, S. 397).

Durch trockene Destillation der Calciumsalze von Fettsäuren kann man ebenfalls sowohl zu Ketonen wie zu Aldehyden gelangen. Bei dieser Reaction tritt stets das Calcium als Calciumcarbonat aus, und die Radicale R zweier Säuremolecüle R·CO·OH werden durch eine Carbonylgruppe verknüpft:

$$\begin{matrix} R \cdot CO \cdot Oca \\ R \cdot CO \cdot Oca \end{matrix} = CaCO_3 + \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CO.$$

(Der Uebersichtlichkeit wegen ist das Zeichen ca für ein halbes Atomgewicht des Calciums eingeführt.) Destillirt man also das Calciumsalz einer Säure für sich, so entsteht ein einfaches Keton:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot Oca \\ CH_3 \cdot CO \cdot Oca \end{matrix} = CaCO_3 + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO.$$

Destillirt man ein Gemenge der Calciumsalze von zwei verschiedenen Säuren im Verhältniss ihrer Aequivalente, so entsteht neben den beiden den angewendeten Säuren entsprechenden einfachen Ketonen ein gemischtes Keton[2]:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot Oca \\ C_2H_5 \cdot CO \cdot Oca \end{matrix} = CaCO_3 + \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CO.$$

Destillirt man endlich das Calciumsalz der Essigsäure oder ihrer Homologen mit der äquivalenten Menge ameisensauren Calciums[3], so er-

[1] Vgl. Pfeiffer, Ber. **5**, 699. — Lieben u. Zeisel, Monatsh. **4**, 14. — Lipp, Ann. **205**, 2. — Fossek, Monatsh. **2**, 614.

[2] Williamson, Ann. **81**, 86. — Friedel, Ann. **108**, 122.

[3] Limpricht, Ann. **97**, 368. — Piria, Ann. ch. [3] **48**, 113.

hält man ein gemischtes Keton, dessen Carbonylgruppe einerseits an das Radical der Ameisensäure, also an ein Wasserstoffatom, gebunden ist, — das ist nichts anderes als ein Aldehyd:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot Oca \\ H\cdot CO\cdot Oca \end{matrix} = CaCO_3 + \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!\!>\!CO.$$

Für die Gewinnung der hochmolecularen Aldehyde und Ketone ersetzt man die Calciumsalze zweckmässig durch die Bariumsalze und führt die Destillation im luftverdünnten Raume aus[1].

Diese sehr häufig zur Darstellung von Aldehyden und Ketonen benutzte Methode der Destillation von Calcium- und Bariumsalzen liefert indessen nicht ausschliesslich die von der Theorie vorausgesehenen Reactionsprodukte. Das Rohdestillat enthält stets noch eine Reihe von Nebenprodukten[2]. Bei der Aldehyddarstellung mittelst Calciumformiat bildet sich regelmässig durch eine weitere Reductionswirkung des Formiats auch der entsprechende Alkohol[3].

Aus den Dihalogensubstitutionsprodukten der Paraffine, welche beide Halogenatome an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, entsteht durch Erhitzen mit Wasser, wenn das mit Halogen beladene Kohlenstoffatom ein endständiges ist, ein Aldehyd, andernfalls ein Keton:

$$CH_3\cdot CH\,Br_2 + H_2O = 2HBr + CH_3\cdot CHO,$$
$$(CH_3)_2C\,Cl_2 + H_2O = 2HCl + (CH_3)_2CO;$$

diese Reaction besitzt indessen keine präparative Bedeutung, da jene Dihalogenderivate gewöhnlich gerade aus den entsprechenden Aldehyden und Ketonen erst dargestellt werden (vgl. Kap. 19).

Von grossem theoretischen Interesse ist die Bildung der Aldehyde und Ketone durch Wasseranlagerung an Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe[4]; die Niederschläge, welche diese Kohlenwasserstoffe in Quecksilberchloridlösung hervorrufen, werden von Säuren unter Bildung der Wasseranlagerungsprodukte zersetzt (vgl. Kap. 13, Abschn. II): aus dem Acetylen selbst entsteht so der Acetaldehyd:

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix},$$

aus seinen Homologen entstehen Ketone:

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH_3-C \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3-CO \end{matrix}.$$

Dieselbe Umwandlung der Acetylenkohlenwasserstoffe tritt ein, wenn man dieselben in mässig starker Schwefelsäure löst und darauf nach dem Verdünnen mit viel Wasser destillirt.

Diese Reaction ermöglicht eine Ueberführung von Aldehyden in ihnen isomere Ketone. Aus dem Oenanthol $C_5H_{11}\cdot CH_2\cdot CHO$ z. B. erhält man durch Einwirkung

[1] Krafft, Ber. **12**, 1666; **13**, 1413; **16**, 1716.
[2] Friedel, Ann. **108**, 122. — Limpricht, Ann. **108**, 183. — Fittig, Ann. **110**, 17.
[3] Pagliani, Ber. **10**, 2055.
[4] Kutscherow, Ber. **14**, 1540; **17**, 13. — Béhal, Ann. ch. [6] **15**, 267, 408. —

von Phosphorpentachlorid das Oenanthylidenchlorid $C_5H_{11}\cdot CH_2\cdot CHCl_2$, daraus durch Salzsäureabspaltung mittelst alkoholischen Kalis das Oenanthyliden $C_5H_{11}\cdot C:CH$, welches nun durch Wasseranlagerung in das dem Oenanthol isomere Methylamylketon $C_5H_{11}\cdot CO\cdot CH_3$ übergeht. Diese Umwandlungen entsprechen vollkommen dem Uebergang von primären Alkoholen in secundäre durch Vermittelung der Aethylenkohlenwasserstoffe (vgl. S. 147).

Weitere Bildungsweisen für Ketone.

Sehr wichtig ist die von Freund[1] aufgefundene Synthese von Ketonen durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Säurechloride; man lässt zu dem mit Eis gekühlten Zinkalkyl allmählich das Säurechlord zutropfen. Die Reaction verläuft zunächst unter Bildung eines Additionsproduktes zwischen 1 Mol. Zinkalkyl und 1 Mol. Säurechlorid:

$$CH_3\cdot C\begin{cases} O \\ Cl \end{cases} + Zn(CH_3)_2 = CH_3\cdot C\begin{cases} O\cdot Zn\cdot CH_3 \\ CH_3 \\ Cl \end{cases}$$

ebenso wie bei der Darstellung der tertiären Alkohole (vgl. S. 146). Zersetzt man jetzt das Reactionsprodukt mit Wasser, so erhält man das Keton:

$$CH_3\cdot C\begin{cases} O\cdot Zn\cdot CH_3 \\ CH_3 \\ Cl \end{cases} + H_2O = CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + ZnO + HCl + CH_4.$$

In manchen Fällen ist es zweckmässig, die Reaction in dieser Weise zwischen gleichmolecularen Mengen vor sich gehen zu lassen; gewöhnlich aber fügt man die doppelte Menge des Säurechlorids (also 2 Mol. auf 1 Mol. Zinkalkyl) zu, da bei dem obigen Verfahren das Zinkalkyl nur zur Hälfte ausgenutzt wird; durch Zugabe des zweiten Molecüls Säurechlorid wird die Entstehung noch eines weiteren Keton-Molecüls ermöglicht:

$$CH_3\cdot C\begin{cases} O\cdot Zn\cdot CH_3 \\ CH_3 \\ Cl \end{cases} + CH_3\cdot C\begin{cases} O \\ Cl \end{cases} = CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + ZnCl_2 + CH_3\cdot CO\cdot CH_3.$$

Auch aus Säureanhydriden erhält man durch Einwirkung nascirenden Zinkalkyls (aus Zinknatrium und Jodalkyl) Ketone[2].

Aus einigen höheren Fettsäuren kann man direct durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid die entsprechenden Ketone erhalten[3]:

$$2C_6H_{13}\cdot CO\cdot OH = (C_6H_{13})_2CO + CO_2 + H_2O.$$

Sehr glatt bilden sich die Ketone durch Abspaltung von Kohlensäure aus solchen Ketonsäuren, welche ihre Carbonylgruppe und Carboxylgruppe durch ein Kohlenstoffatom getrennt enthalten ($-CO-C-CO_2H$); in präparativer Hinsicht ist besonders die Zersetzung des Acetessigesters und seiner Homologen von Bedeutung. Verseift man den Acetessigester $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien,

[1] Ann. **118**, 1. — s. ferner Butlerow, Bull. **5**, 18. — Wagner u. Saytzeff, Ann. **175**, 361. — Pawlow, Ann. **188**, 110, 114, 126.

[2] Saytzeff, Ztschr. Chem. **1870**, 104.

[3] F. Stanley Kipping, Journ. Soc. **57**, 532, 980.

so spaltet die zunächst entstehende Acetessigsäure gleich Kohlensäure ab, und man erhält Aceton:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H - CO_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3.$$

Da man nun die Wasserstoffatome in der — CH_2 — Gruppe des Acetessigesters gegen beliebige Alkylreste austauschen kann (vgl. S. 308), und die alkylirten Acetessigester dasselbe Verhalten zeigen, so bietet sich in dieser Reaction ein Weg zur Herstellung beliebiger Homologen des Acetons von der allgemeinen Formel $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2R$ und $CH_3 \cdot CO \cdot CHR_IR_{II}$, z. B.:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \text{ liefert } CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3,$$

$$CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \text{ liefert } CH_3 \cdot CO \cdot CH\begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases}.$$

Man bewirkt die Ketonspaltung der alkylirten Acetessigester[1] durch Anwendung von verdünnter Kalilauge, Barytwasser oder von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure.

Auf die Spaltung von Ketonsäuren ist auch die folgende Bildungsweise von Ketonen zurückzuführen. Versetzt man Säurechloride, welche die Gruppe

$$-C-CH_2-COCl$$

enthalten, mit wasserfreiem Eisenchlorid[2], so entwickelt sich oft schon in der Kälte Salzsäure; zersetzt man nun das zähe Reactionsprodukt mit Wasser, so erhält man unter Entwickelung von Kohlensäure das dem angewendeten Säurechlorid entsprechende Keton, z. B. aus Propionylchlorid $C_2H_5 \cdot COCl$ Diäthylketon $C_2H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$. Die Reaction erklärt sich dadurch, dass zunächst die Chloride von Ketonsäuren entstehen:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COCl + \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH_2}} \cdot COCl = HCl + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}} \cdot COCl,$$

welche in der Reactionsmasse in Form von Verbindungen mit Eisenchlorid anzunehmen sind; bei der Behandlung mit Wasser entstehen die entsprechenden Ketonsäuren, welche aber sofort Kohlensäure abspalten, um Ketone zu liefern:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH\begin{cases} CO \cdot OH \\ CH_3 \end{cases} = CO_2 + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3.$$

Allgemeine Eigenschaften der Aldehyde und Ketone.

Die Aldehyde und Ketone sind Verbindungen von neutraler Reaction. Die niederen Glieder beider Klassen sind sehr flüchtige, in Wasser lösliche Flüssigkeiten von eigenthümlichem Geruch; der Geruch der niederen Aldehyde ist in der Verdünnung obstähnlich und angenehm. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Löslichkeit in Wasser rasch ab, die mittleren und höheren Glieder sind in Wasser nicht mehr löslich, wohl aber in Alkohol und Aether. Die höheren Glieder sind fest

[1] Vgl. Wislicenus, Ann. **190**, 257; **219**, 308. — Rohn, Ann. **190**, 307. — Jourdan, Ann. **200**, 115. — Böcking, Ann. **204**, 17. — Guthzeit, Ann. **204**, 4, 10.

[2] Hamonet, Bull. **50**, 355; [3] **2**, 334.

und krystallisirbar; um sie unzersetzt zu verflüchtigen, muss man sich der Destillation im luftverdünnten Raume bedienen.

Die Eigenschaften einzelner Aldehyde und Ketone s. in den Tabellen Nr. 21—23 auf S. 398, 412, 413.

Allgemeine Reactionen, welche sowohl den Aldehyden wie Ketonen zukommen.

Wie bereits erwähnt (S. 381), wird es durch das Vorkommen der Carbonylgruppe — CO — in den Aldehyden und Ketonen bedingt, dass beide Körpergruppen in einer Reihe von Reactionen sich ganz gleichartig verhalten; derartige Reactionen sollen in diesem Abschnitt besprochen werden.

Durch Reduction wird die doppelte Bindung des Sauerstoffatoms an Kohlenstoff in eine einfache verwandelt; unter Anlagerung von Wasserstoff wird aus der Gruppe $>C{=}O$ die Gruppe $>C<^{H}_{OH}$; so entstehen aus Aldehyden primäre Alkohole:

$$R\cdot CHO \longrightarrow R\cdot CH_2\cdot OH,$$

aus Ketonen secundäre Alkohole:

$$R\cdot CO\cdot R_I \longrightarrow R\cdot CH(OH)\cdot R_I.$$

(vgl. S. 144 u. 145.)

Bei der Reduction der Ketone mit Natrium in Gegenwart von Wasser bilden sich neben den secundären Alkoholen Verbindungen durch Zusammentritt von zwei Ketonmolecülen nach der Gleichung:

$$2\,{}^{R}_{R_I}\!>CO + 2H = {}^{R}_{R_I}\!>C(OH)—C(OH)<^{R}_{R_I};$$

die so entstehenden zweiwerthigen Alkohole (Glykole) werden Pinakone genannt (Näheres s. Kap. 20).

Aehnlich wie ein Wasserstoffmolecül können auch die Elemente anderer Molecüle von der Carbonylgruppe aufgenommen werden, indem die doppelte Sauerstoffbindung in einfache übergeht. In dieser Weise verläuft die Einwirkung des Natriumbisulfits (und anderer Bisulfite):

$$>C{=}O + NaHSO_3 = >C<^{OH}_{SO_3Na}$$

und der Blausäure:

$$>C{=}O + HCN = >C<^{OH}_{CN}.$$

Die **Verbindungen mit Natriumbisulfit**[1], welche als Salze von Oxysulfonsäuren aufgefasst werden können, sind für die Aldehyde und Ketone besonders charakteristisch und sehr geeignet zu ihrer Reinigung und

[1] Bertagnini, Ann. **85**, 179 u. 268. — Grimm, Ann. **157**, 262.

Abscheidung aus Gemischen. Man gewinnt sie, indem man den Aldehyd oder das Keton in der Kälte mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit schüttelt, als krystallinische Niederschläge; sie sind in Wasser ziemlich löslich, schwer löslich in Alkohol. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren oder kohlensauren Alkalien werden die Aldehyde bezw. Ketone wieder aus ihnen regenerirt.

Für die Ketone ist die Verbindungsfähigkeit mit Natriumbisulfit nicht eine allgemeine Eigenschaft. Aus einer Reihe von Ketonen konnten derartige Doppelverbindungen nicht erhalten werden[1].

Die Additionsprodukte der Blausäure an die Aldehyde und Ketone sind als Nitrile von Oxysäuren aufzufassen, gehen durch Verseifung in die letzteren über:

$$>C<\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix} \longrightarrow >C<\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$$

und werden daher zusammen mit den Oxysäuren näher besprochen werden.

Aldehyde und Ketone treten mit Mercaptanen in Reaction, wenn man das Gemisch mit trockener Salzsäure behandelt; die Umsetzung verläuft zwischen 1 Mol. der Carbonylverbindung und 2 Mol. Mercaptan im Sinne der Gleichung:

$$>C=O + 2HS\cdot C_2H_5 = H_2O + >C<\begin{matrix}S\cdot C_2H_5\\S\cdot C_2H_5\end{matrix};$$

die Ketone reagiren etwas langsamer als die Aldehyde. Näheres über die so entstehenden Verbindungen[2] (Mercaptale bezw. Mercaptole) vgl. Kap. 20 unter „zweiwerthige Mercaptane".

Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyde und Ketone vgl. den letzten Abschnitt dieses Kapitels (Thioaldehyde etc.).

Phosphorpentachlorid[3] bewirkt einen Ersatz des Carbonyl-Sauerstoffatoms durch zwei Chloratome:

$$CH_3\cdot CHO + PCl_5 = CH_3\cdot CHCl_2 + POCl_3,$$
$$(CH_3)_2CO + PCl_5 = (CH_3)_2CCl_2 + POCl_3;$$

die Reaction geht indess — namentlich bei Ketonen — leicht weiter, indem ein Chloratom mit einem Wasserstoffatom vom benachbarten Kohlenstoffatom als Salzsäure austritt, und ungesättigte Monochlorderivate entstehen, z. B.:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CCl_2-HCl = \begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}>CCl.$$

Bei den besprochenen Reactionen wird das doppelt gebundene Sauerstoffatom der Carbonylgruppe durch zwei einwerthige Gruppen bezw.

[1] Vgl. Limpricht, Ann. **94**, 246. — Grimm, Ann. **157**, 262. — Popoff, Ann. **186**, 286, 290. — Schramm, Ber. **16**, 1583.

[2] Baumann, Ber. **18**, 883.

[3] Friedel, Ann. **108**, 124.

Atome ersetzt. Besonders charakteristisch für die Carbonylverbindungen ist indessen ihre Ueberführbarkeit in Verbindungen, in deren Molecülen das Sauerstoffatom durch zweiwerthige stickstoffhaltige Reste vertreten wird. Solche Verbindungen entstehen unter der Einwirkung des Hydroxylamins:

$$>C{=}O + H_2N{\cdot}OH \;=\; >C{=}N{\cdot}OH + H_2O$$

und des Phenylhydrazins (s. Bd. II):

$$>C{=}O + H_2N{\cdot}NH{\cdot}C_6H_5 \;=\; >C{=}N{\cdot}NH{\cdot}C_6H_5 + H_2O;$$

die Hydroxylaminderivate werden Oxime, die Hydrazinderivate Hydrazone genannt. Ihre Bildung ist so allgemein und erfolgt in der Regel so leicht, dass die Fähigkeit, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin im Sinne obiger Gleichungen zu reagiren, geradezu ein Kriterium für die Zugehörigkeit einer Verbindung zur Klasse der Aldehyde oder Ketone ist. Nur in wenigen Fällen ist es nicht gelungen, Verbindungen, welche man zu diesen Klassen zählt, in die entsprechenden Oxime oder Hydrazone überzuführen.

Unter den **Oximen**[1] unterscheidet man die Derivate der Aldehyde als Aldoxime von den Ketoximen[2] (oder Acetoximen), den entsprechenden Abkömmlingen der Ketone:

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>C{=}N{\cdot}OH \qquad\qquad \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>C{=}N{\cdot}OH$$

Aldoxim — Ketoxim.

Die Aldoxime erhält man sehr leicht, wenn man auf die Aldehyde (1 Mol.) eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Natriumcarbonat ($^1/_2$ Mol.) in der Kälte wirken lässt; man entzieht nach einiger Zeit der Lösung das Aldoxim durch Ausschütteln mit Aether; bei in Wasser unlöslichen Aldehyden arbeitet man in wässrig-alkoholischer Lösung. Auch manche Ketone lassen sich unter diesen Bedingungen rasch „oximiren"; bei anderen indessen ist längere Digestion bei Wasserbadwärme erforderlich oder selbst Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung auf höhere Temperaturen im geschlossenen Rohr. Bei diesen schwerer in Oxime überführbaren Ketonen ist es vielfach von wesentlichem Vortheil, das Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung wirken zu lassen; zweckmässig ist das Verhältniss von 3 Mol. Aetznatron auf 1 Mol. salzsaures Hydroxylamin; durch den Ueberschuss an Alkali wird die Reaction bedeutend beschleunigt, so dass sie fast stets bei gewöhnlicher Temperatur vollzogen werden kann[3].

---

[1] V. Meyer u. Janny, Ber. **15**, 1324, 1525. — Janny, Ber. **15**, 2778; **16**, 170. — Petraczek, Ber. **15**, 2783.

[2] Abweichend von der gewöhnlichen Nomenclatur wollen v. Pechmann u. Wehsarg (Ber. **21**, 2994) die Monoxime der Diketone Ketoxime nennen — ein Vorschlag, dessen Durchführung leicht zu Verwechslungen führen kann und daher wenig wünschenswerth erscheint.

[3] Auwers, Ber. **22**, 604.

In den oben gegebenen Formeln ist die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Molecül der Oxime angenommen; der Bildungsprocess der Oxime würde noch eine andere Annahme über die Constitution[1] zulassen; man könnte ihn nach der Gleichung:

$$>CO + \begin{matrix} H \\ HO \end{matrix}\!\!>NH = H_2O + >C\!<\!\begin{matrix} N-H \\ | \\ O \end{matrix}$$

verlaufend denken. Letztere Auffassung entspricht indessen nicht dem Verhalten des Acetoxims. Man kann das Wasserstoffatom der Oximido-Gruppe durch den Benzylrest $-C_7H_7$ ersetzen und erhält so ein Benzylacetoxim, welchem eine der beiden Formeln:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=N\cdot O\cdot C_7H_7 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C\!<\!\begin{matrix} N\cdot C_7H_7 \\ O \end{matrix}$$

zukommen muss, welches also die Benzylgruppe entweder an Sauerstoff oder an Stickstoff gebunden enthält. Nun lässt sich das Benzylacetoxim durch Kochen mit Salzsäure in Aceton und ein Benzylhydroxylamin spalten, für welches demnach wieder zwei Formeln:

$$H_2N\cdot O\cdot C_7H_7 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}\!\!>N\cdot C_7H_7$$

zur Wahl stehen. Letztere Formel wird indessen durch das Verhalten dieses Benzylhydroxylamins gegen Jodwasserstoffsäure ausgeschlossen; es entsteht, wie auf Grund der Formel $H_2N-O\cdot C_7H_7$ zu erwarten ist, neben Ammoniak Benzyljodid C_7H_7J; ein Benzylhydroxylamin der zweiten Formel würde dagegen Benzylamin $C_7H_7\cdot NH_2$ liefern, da eine Trennung der Benzylgruppe vom Stickstoffatom, die nach vielen Erfahrungen nur schwierig erfolgt, nicht unter den Bedingungen des Versuchs (Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure) angenommen werden darf. (In der That ist ein isomeres Benzylhydroxylamin aufgefunden worden, welches von Jodwasserstoff leicht in Benzylamin übergeführt wird und daher die Formel $C_7H_7\cdot NH(OH)$ besitzt; vgl. Bd. II.) Es ist dadurch erwiesen, dass im Benzylacetoxim gemäss der Formel $(CH_3)_2C:N\cdot O\cdot C_7H_7$ der Benzylrest an Sauerstoff gebunden ist, und es liegt kein Grund vor, dem Acetoxim selbst eine andere Constitutionsformel als die seinem Benzylderivat entsprechende:

$$(CH_3)_2C:N-OH$$

zu ertheilen.

Es sei indess gleich hier bemerkt, dass bei den Oximen der aromatischen Reihe (vgl. Bd. II) und auch bei einzelnen Oximen der Fettreihe (vgl. in d. Kap. „Ketonsäuren“ die Oxime der Oxalessigsäure und Dioxyweinsäure) feinere Isomeriefälle beobachtet sind, welche theils auf räumliche Verhältnisse, theils aber auch auf verschiedene Structur der Oximidogruppe zurückzuführen sind. Man hat aus aromatischen Oximen isomere Alkylderivate erhalten, deren Isomerie sicher darauf beruht, dass der Alkylrest in einem Falle an Sauerstoff, im anderen Falle an Stickstoff gebunden ist:

$$>C=N-OR \qquad >C\!<\!\begin{matrix} N-R \\ | \\ O \end{matrix}.$$

(Näheres s. Bd. II, Benzaldoxim u. a.)

Die Aldoxime der niederen Glieder der Acetaldehydreihe (über Formoxim vgl. S. 403) sind wasserhelle, farblose Flüssigkeiten von schwachem Geruch, welche unzersetzt destilliren. Das Acetaldoxim ist mit Wasser mischbar; mit steigendem Moleculargewicht nimmt die Lös-

[1] Vgl. Janny, Ber. **16**, 176.

lichkeit in Wasser ab. Auch die niederen Ketoxime sind unzersetzt destillirbar und in Wasser löslich. Die Constanten einzelner Oxime s. in den Tabellen Nr. 21—23, S. 398, 412, 413.

Die Oxime besitzen infolge der Gegenwart der Hydroxylgruppe die Natur schwacher Säuren und lösen sich in Alkalien. Aber auch mit Säuren vermögen sich viele zu vereinigen. Aus dem Acetoxim z. B. erhält man durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung das Salz $C_3H_7NO.HCl$ als weissen Niederschlag.

Beim Erwärmen mit Säuren spalten die Oxime Hydroxylamin ab unter Rückbildung der entsprechenden Aldehyde bezw. Ketone:

$$>C:N\cdot OH + H_2O \;=\; >CO + H_2N\cdot OH.$$

Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe lässt sich in den Ketoximen bei der Behandlung mit Säureanhydriden durch ein Säureradical ersetzen, z. B.:

$$2\,\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>C:N\cdot OH + O(CO\cdot CH_3)_2 \;=\; H_2O + 2\,\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>C:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3.$$

Dagegen verläuft bei den Aldoximen die Reaction meist in anderer Weise; das Anhydrid wirkt wasserentziehend, und es bildet sich ein Nitril[1]:

$$C_6H_{13}\cdot C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot OH}{H} - H_2O \;=\; C_6H_{13}\cdot C\equiv N.$$

Sehr eigenthümlich wirkt das Acetylchlorid auf manche Ketoxime ein. Es tritt eine intramoleculare Umlagerung ein, die zur Bildung alkylirter Säureamide führt[2]; es wird z. B. aus

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>CH-\underset{N\cdot OH}{\underset{|}{C}}-CH\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3} \qquad \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>CH-CO-NH\cdot CH\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}.$$

Diisopropylketoxim. Isopropyl-Isobutyramid.

Analoge Umlagerungen sind auch unter der Einwirkung anderer Agentien — wie z. B. Salzsäure in eisessigsaurer, mit Essigsäureanhydrid versetzter Lösung[3] — beobachtet; sie sind hauptsächlich an aromatischen Ketoximen studirt. (Beckmann'sche Umlagerung; näheres s. bei Diphenylketoxim Bd. II.)

Mit unterchloriger Säure[4] bilden die Aldoxime sowohl wie die Ketoxime Ester, wie z. B. $CH_3\cdot CH:N\cdot OCl$ und $(CH_3)_2C:N\cdot OCl$.

Durch Reduction mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung können die Aldoxime sowohl wie die Ketoxime in primäre Amine verwandelt werden, indem die Gruppe:

$$>C=N\cdot OH \quad \text{in} \quad >C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{H}$$

übergeht (vgl. S. 234—235).

[1] Lach, Ber. 17, 1571. [2] V. Meyer u. Warrington, Ber. 20, 500.
[3] Beckmann, Ber. 20, 2580. [4] Möhlau u. C. Hoffmann, Ber. 20, 1504.

Unter den **Hydrazonen**[1], welche durch Einwirkung von Hydrazinen auf Aldehyde oder Ketone entstehen, sind von praktischer Bedeutung (vgl. S. 389) namentlich die mit Hülfe des leicht zugänglichen Phenylhydrazins erhältlichen Verbindungen. Näheres über ihre Eigenschaften und Verhalten s. in Bd. II unter Phenylhydrazin.

Speciellere Charakteristik der Aldehyde.

In dem vorhergehenden Abschnitt sind die Reactionen geschildert, zu welchen die Gegenwart der Carbonylgruppe sowohl die Aldehyde wie die Ketone befähigt. Allein der Umstand, dass diese Gruppe in den Ketonen mit beiden Valenzen an Kohlenstoff, in den Aldehyden aber mit einer Valenz an ein Wasserstoffatom gebunden ist, bedingt andererseits auch wesentliche Unterschiede in dem Verhalten der beiden Körpergruppen. Die allgemeine Charakteristik bedarf daher für jede der beiden Gruppen noch einer specielleren Ergänzung.

Von den Ketonen sind die Aldehyde in erster Linie dadurch unterschieden, dass sie zu einwerthigen Carbonsäuren von gleicher Kohlenstoffzahl oxydirt werden können, indem die Gruppe —COH in die Carboxylgruppe —CO·OH übergeführt wird. Die Constitution der Ketone macht ein derartiges Verhalten unmöglich, denn aus der beiderseits an Kohlenstoff gebundenen Carbonylgruppe:

$$\equiv C-CO-C\equiv$$

kann die Carboxylgruppe —CO·OH nur durch Lösung der einen Kohlenstoffbindung und demnach nur unter Abspaltung eines Theils der Kohlenstoffatome hervorgehen (vgl. S. 409—410).

Diese Oxydation der Aldehyde zu Carbonsäuren tritt mit ausserordentlicher Leichtigkeit ein. Schon beim Stehen an der Luft nehmen die Aldehyde Sauerstoff auf. Es ist wohl kaum anzunehmen, dass der Sauerstoff sich bei diesem Vorgang zwischen ein Kohlenstoffatom und Wasserstoffatom einschiebt (vgl. S. 71):

$$CH_3 \cdot CO-H + O \quad = \quad CH_3 \cdot CO-O-H,$$

sondern der Vorgang spielt sich wahrscheinlich unter Mitwirkung von Wasser ab[2]:

$$CH_3 \cdot CO \cdot H + H \cdot OH + O = H_2O + CH_3 \cdot CO \cdot OH.$$

Bei völligem Wasserausschluss würden Aldehyde vermuthlich von Sauerstoff nicht oxydirt werden. Aber die minimalste Spur Wasser, die sich in unseren Versuchen niemals ausschliessen lässt, vermag schon, da sie obiger Gleichung entsprechend stets regenerirt wird, beliebige Quantitäten von Aldehyd der Oxydation zugänglich zu machen.

Die Aldehyde werden nun nicht nur durch freien Sauerstoff oxydirt, sondern entnehmen den Sauerstoff auch aus chemischen Verbindungen

[1] E. Fischer, Ber. **17**, 572; **21**, 985; **22**, 90 Anm. — Reisenegger, Ber. **16**, 661.
[2] Vgl. R. Demuth u. V. Meyer, Ber. **23**, 395.

und wirken daher als kräftige Reductionsmittel. In besonders charakteristischer Weise zeigt sich diese Eigenthümlichkeit gegenüber Silberlösungen; beim Erwärmen von Aldehyden mit schwach ammoniakalischen Silberlösungen wird metallisches Silber abgeschieden und legt sich als glänzender Ueberzug (Silberspiegel) an die Wandung des Gefässes an. Die Empfindlichkeit dieser Reaction wird wesentlich durch die Gegenwart von freiem Alkali erhöht. Man bedient sich zweckmässig einer Lösung von 3 g Silbernitrat in 30 g Ammoniak vom spec. Gew. 0,923, zu welcher man eine Lösung von 3 g Aetznatron in 30 g Wasser zufügt[1]. Mit diesem Reagens tritt die Silberabscheidung schon in der Kälte ein, bei concentrirteren Lösungen augenblicklich, bei verdünnteren (1 : 1000 bis 1 : 10 000) innerhalb weniger Minuten; selbst bei einer Verdünnung von 1 : 250 000 kann sie beobachtet werden, wenn man die Probe bis zum nächsten Tage im Dunkeln stehen lässt.

Im Anschluss an die Silberspiegelreaction, welche sehr häufig zum Nachweis der Aldehyde verwendet wird, seien noch zwei weitere Aldehydreactionen erwähnt. Schüttelt man einen Aldehyd mit einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung[2], so tritt rothviolette Färbung ein. Diese sehr empfindliche, von Caro als für die Aldehyde charakteristisch erkannte Reaction wird indessen auch von einigen Ketonen hervorgerufen; andererseits tritt sie mit dem Traubenzucker, der nach den heutigen Anschauungen ein Aldehydalkohol ist, nicht ein. — Für alle Aldehyde, welche in alkalischer Lösung beständig sind, ist die folgende Reaction sehr charakteristisch[3]: zu einer frisch bereiteten Lösung von Diazobenzolsulfosäure in etwa 60 Th. kaltem Wasser und etwas Natronlauge fügt man die mit verdünntem Alkali vermischte Substanz und einige Körnchen Natriumamalgam und lässt ruhig stehen, nach kurzer Zeit tritt rothviolette Färbung ein.

Den Additionsreactionen, welche den Aldehyden und Ketonen gemeinsam sind (vgl. S. 387—388), ist noch eine sehr wichtige hinzuzufügen, welche nur den Aldehyden zukommt. Eine Reihe von Aldehyden besitzt die Fähigkeit mit Ammoniak zu additionellen Verbindungen — Aldehydammoniaken[4] (vgl. S. 407) — zusammenzutreten, z. B.:

$$CH_3\cdot CH{:}O + NH_3 = CH_3\cdot CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}.$$

Man erhält diese zum Theil gut krystallisirenden, zum Theil öligen Verbindungen, welche als Amidoalkohole aufzufassen sind, wenn man Ammoniak in die ätherische Lösung des Aldehyds einleitet, oder bei den Gliedern der höheren Reihen durch Zusammenbringen der Aldehyde mit concentrirtem wässrigem Ammoniak. Durch verdünnte Säuren werden sie wieder rückwärts in Ammoniak und Aldehyd zerlegt; sie können daher zur Abscheidung und Reinigung der Aldehyde dienen (vgl. S. 404).

---

[1] Tollens, Ber. **15**, 1635, 1882.

[2] H. Schiff, Ann. **140**, 131. — V. Meyer, Ber. **13**, 2343 Anm. — Tiemann, Ber. **14**, 791 Anm. — J. G. Schmidt, Ber. **14**, 1848.

[3] Penzoldt u. E. Fischer, Ber. **16**, 657.

[4] Liebig, Ann. **14**, 133. — Waage, Monatsh. **4**, 709. — Lipp, Ann. **211**, 357. — Strecker, Ann. **130**, 218. — Erlenmeyer u. Siegel, Ann. **176**, 343.

Die Bildung von Aldehydammoniaken ist bei solchen Aldehyden beobachtet, welche die Aldehydgruppe —CHO an ein primäres Alkylradical gebunden enthalten. Der Formaldehyd H·CHO (vgl. S. 402) reagirt mit Ammoniak in anderer Weise, nämlich unter Wasserabspaltung, ebenso der Isobutyraldehyd[1] $(CH_3)_2CH\cdot CHO$, die ungesättigten Aldehyde (vgl. Kap. 17) und die aromatischen Aldehyde (vgl. Benzaldehyd, Bd. II).

Den Aldehydammoniaken analoge Verbindungen des Phosphorwasserstoffs sind noch nicht erhalten[2,4]. Mit Phosphoniumjodid reagiren die Aldehyde unter Bildung complexer Verbindungen aus 4 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Phosphoniumjodid[3]; analoge Verbindungen entstehen bei gleichzeitiger Einwirkung von Phosphorwasserstoff und Chlorwasserstoff bezw. Bromwasserstoff[4]. Mit Phosphortrichlorid[5] bilden die Aldehyde ölige Verbindungen, aus welchen durch Zersetzung mit Wasser Oxyphosphinsäuren hervorgehen; so entsteht z. B. aus Acetaldehyd $CH_3\cdot CHO$ die Oxyäthylphosphinsäure $CH_3\cdot CH\langle^{OH}_{PO(OH)_2}$. — Mit unterphosphoriger Säure[6] können die Aldehyde sowohl im Verhältniss von 1 Molecül auf 1 Molecül zu oxyphosphinigen Säuren, z. B. $C_4H_9\cdot CH\langle^{OH}_{POH(OH)}$, wie auch im Verhältniss von 2 Molecül Aldehyd auf 1 Molecül Säure zu Dioxyphosphinsäuren, z. B.

$$\begin{matrix} C_4H_9\cdot CH\langle^{OH} \\ \quad\rangle PO\cdot OH, \\ C_4H_9\cdot CH\langle_{OH} \end{matrix}$$

zusammentreten.

Mit 2 Molecülen eines Alkohols vereinigen sich die Aldehyde unter Austritt von 1 Molecül Wasser, z. B.

$$CH_3\cdot CH:O + 2C_2H_5\cdot OH = CH_3\cdot CH\langle^{O\cdot C_2H_5}_{O\cdot C_2H_5} + H_2O;$$

bei Gegenwart von Eisessig wird diese Reaction vollständiger[7]; ihre Produkte — die sogenannten Acetale — werden als Abkömmlinge zweiwerthiger Alkohole später besprochen werden (Kap. 20). Analoge Verbindungen entstehen durch Vereinigung von Aldehyden mit Säureanhydriden[8]:

$$CH_3\cdot CH:O + O(CO\cdot CH_3)_2 = CH_3\cdot CH\langle^{O\cdot CO\cdot CH_3}_{O\cdot CO\cdot CH_3}.$$

Chlorwasserstoff lagert sich ebenfalls an die Aldehyde an[9]; unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus zwei Molecülen des Additionsproduktes entsteht aus Acetaldehyd ein Dichlorderivat des Aethyläthers:

---

[1] Lipp, Ann. **205**, 1; **211**, 344.
[2] vgl. Engel u. Girard, Compt. rend. **90**, 692.
[3] Girard, Ann. ch. [6] **2**, 1. [4] Messinger u. Engels, Ber. **21**, 328.
[5] Fossek, Monatsh. **5**, 627; **7**, 20.
[6] Ville, Compt. rend. **109**, 71; **110**, 348.
[7] Geuther, Ann. **126**, 64. [8] Geuther, Ann. **106**, 249.
[9] Hanriot, Ann. ch. [5] **25**, 220.

$$CH_3 \cdot CH{:}O + HCl = CH_3 \cdot CH\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix},$$

$$2\,CH_3 \cdot CH\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH\begin{matrix} Cl \\ \end{matrix} \\ \quad > O \\ CH_3 \cdot CH\begin{matrix} \\ Cl \end{matrix} \end{matrix}$$

— das Aethylidenoxychlorid[1], welches mit dem gewöhnlichen Dichloräther (s. S. 198) isomer ist.

Monochlorderivate von Aethern entstehen aus den Aldehyden durch Fixirung von 1 Mol. Halogenalkyl, z. B:

$$CH_3 \cdot CH{:}O + C_2H_5Cl = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH\begin{matrix} Cl \\ \end{matrix} \\ \quad > O \\ CH_3 \cdot CH_2 \end{matrix};$$

diese Reaction[2] tritt ein, wenn man ein Gemenge von Aldehyd und Alkohol mit Salzsäure sättigt. Ebenso addiren sich Säurechloride[3] an Aldehyde unter Bildung monochlorirter Ester:

$$CH_3 \cdot CH{=}O + Cl \cdot CO \cdot CH_3 = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH\begin{matrix} Cl \\ \end{matrix} \\ \quad > O \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix}.$$

Unter den Additionsreactionen der Aldehyde sind diejenigen besonders bemerkenswerth, welche lediglich zwischen den Aldehydmolecülen selbst verlaufen. Die Aldehyde besitzen eine besondere Neigung sich zu polymerisiren; mehrere Molecüle treten zusammen und bilden eine Verbindung, welche die gleiche Zusammensetzung, aber ein höheres Moleculargewicht, als der Aldehyd, besitzt. Auch dieser Vorgang beruht wie alle die oben besprochenen Additionsreactionen auf dem Uebergang der doppelten Sauerstoffbindung in einfache; aus dem gesättigten Molecül $CH_3 \cdot CH{=}O$ wird die zweiwerthige Gruppe $CH_3 \cdot CH{<}^{O-}$, deren freie Valenzen sich nun mit den Elementen anderer Aldehydmolecüle sättigen. Einer der einfachsten Vorgänge dieser Art (Aldolcondensation) spielt sich z. B. zwischen zwei Molecülen Acetaldehyd ab:

$$CH_3 \cdot C\begin{matrix} O \leftarrow \\ H \end{matrix} + H \cdot CH_2 \cdot CHO = \underset{\text{Aldol}}{CH_3 \cdot CH\begin{matrix} OH \\ CH_2 \cdot CHO \end{matrix}}.$$

Die einzelnen Polymerisationsprocesse werden beim Formaldehyd und Acetaldehyd näher besprochen werden (vgl. S. 399—402, 405—407).

Den Additionsreactionen der Aldehyde sind die Processe anzu-

[1] LIEBEN, Ann. **106**, 336. — GEUTHER u. CARTMELL, Ann. **112**, 13. — KESSEL, Ann. **175**, 44. — LAATSCH, Ann. **218**, 13.

[2] WURTZ u. FRAPOLLI, Ann. **108**, 226. — BACHMANN, Ann. **218**, 38. — GEUTHER u. RÜBENCAMP, Ann. **225**, 26. — CLAUS u. TRAINER, Ber. **19**, 3004. — SCHIFF, Ztschr. Chem. **1870**, 74.

[3] SIMPSON, Ann. **109**, 156. — RÜBENCAMP, Ann. **225**, 274. — FRANCHIMONT, Rec. trav. chim., **1**, 243.

reihen, in welchen eine Condensation mehrerer Molecüle unter Wasserabspaltung stattfindet; die Wirkung solcher Reactionen besteht darin, dass das Sauerstoffatom der Aldehyde mit zwei Wasserstoffatomen, die es anderen Molecülen entnimmt, als Wasser austritt, wodurch eine Verkettung von Kohlenstoffatomen, die vorher nicht mit einander verbunden waren, herbeigeführt wird. Eine derartige Condensation tritt z. B. zwischen 2 Molecülen Aldehyd ein und führt zur Bildung ungesättigter Aldehyde von doppelter Kohlenstoffzahl:

$$CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO = H_2O + CH_3 \cdot CH:CH \cdot CHO.$$

Man darf wohl annehmen, dass zunächst, wie oben dargelegt, eine Addition der beiden Aldehydmolecüle zu Aldol und darauf Wasserabspaltung stattfindet. Aus dem Acetaldehyd entsteht so der normale Crotonaldehyd. Solche Condensationen (Näheres vgl. Kap. 17) gehen namentlich beim Erhitzen der Aldehyde mit Natriumacetatlösung sehr glatt vor sich; auch verdünnte, wässrige Natronlauge leistet oft als Condensationsmittel gute Dienste[1].

In ähnlicher Weise können sich die Aldehyde mit Verbindungen aus anderen Körperklassen, z. B. Estern von Dicarbonsäuren (wie Malonsäureester):

$$CH_3 \cdot CHO + CH_2\langle{CO_2 \cdot C_2H_5 \atop CO_2 \cdot C_2H_5} = H_2O + CH_3 \cdot CH:C\langle{CO_2 \cdot C_2H_5 \atop CO_2 \cdot C_2H_5},$$

aromatischen Kohlenwasserstoffen (wie Benzol):

$$CH_3 \cdot CHO + 2\,C_6H_6 = H_2O + CH_3 \cdot CH(C_6H_5)_2$$

condensiren — Processe, welche vielfach zur Synthese organischer Verbindungen Verwendung finden.

Eine eigenthümliche Veränderung erleiden der Acetaldehyd und mehrere seiner Homologen beim Erwärmen mit Alkalien; sie werden in ein gelbbraunes Harz — das Aldehydharz[2] — verwandelt. — Alkoholisches Kali wirkt auf einige Aldehyde derart ein, dass ein Theil zu der entsprechenden Säure oxydirt, ein anderer Theil zu einem zweiwerthigen Alkohol von doppelter Kohlenstoffzahl reducirt wird[3] (vgl. Kap. 20); so entsteht z. B. aus Isobutyraldehyd $(CH_3)_2CH \cdot CHO$ neben Isobuttersäure $(CH_3)_2CH \cdot CO_2H$ das Glykol $(CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. — Concentrirte Schwefelsäure reagirt heftig mit Acetaldehyd unter Bildung eines dunklen Harzes.

Im Vorstehenden sind nur die wichtigsten Reactionen der Aldehyde geschildert worden; sie könnten noch durch viele andere Umwandlungs-

[1] Sandmeyer, vgl. V. Meyer, Die Thiophengruppe (Braunschweig 1888), S. 1. — J. G. Schmidt, Ber. **13**, 2342. — Raupenstrauch, Monatsh. **8**, 112.

[2] Liebig, Ann. **14**, 140. — Weidenbusch, Ann. **66**, 153. — Puchot, Ann. ch. [6] **9**, 422.

[3] Fossek, Monatsh. **3**, 622; **4**, 663; **5**, 119. — Swoboda u. Fossek, Monatsh. **11**, 383.

processe ergänzt werden. Die Aldehyde sind Verbindungen von einer solchen Beweglichkeit, einer solchen Mannigfaltigkeit des chemischen Verhaltens, wie wir sie kaum bei einer anderen Körperklasse antreffen.

Vielleicht kommt der durch eine so ungewöhnliche Umwandlungsfähigkeit ausgezeichneten Aldehydgruppe eine erhebliche Bedeutung für den Lebensprocess zu. LOEW und BOKORNY[1] haben interessante Beobachtungen über das Silberreductionsvermögen von Zellen gemacht; sie fanden, dass lebende Zellen eine alkalische Silberlösung reduciren, während diese Reaction bei todten Zellen ausbleibt. Sie schliessen daraus, dass das lebende Protoplasma Aldehydgruppen enthält, welche sich beim Absterben in nicht aldehydartige Gruppen verwandeln, und sie erblicken in der Aldehydgruppe die „chemische Ursache des Lebens". Mit dieser Anschauung stimmt es überein, dass die Reagentien, welche die Aldehydgruppe besonders leicht afficiren, das Hydroxylamin und das Phenylhydrazin (vgl. S. 389), sehr starke Gifte — zumal für die niedrigsten Organismen — sind. Gegen die von LOEW und BOKORNY aufgestellte Ansicht sind von berufener Seite gewichtige Einwände geltend gemacht worden; bezüglich derselben muss auf die Originalliteratur verwiesen werden[2].

Einzelne Aldehyde.

Die physikalischen Eigenschaften einer grösseren Reihe von Aldehyden, sowie der zugehörigen Aldoxime sind in der Tabelle Nr. 21 auf S. 398 zusammengestellt. Einer besonderen Besprechung müssen der Formaldehyd CH_2O, Acetaldehyd C_2H_4O und Oenanthaldehyd (Oenanthol) $C_7H_{14}O$ unterzogen werden.

Formaldehyd CH_2O wurde von A. W. HOFMANN[3] entdeckt; man kennt ihn bisher nur als Dampf (durch Vergasen des polymeren Oxymethylen [s. S. 400] erhalten) oder in Lösung; eine Lösung gewinnt man, wenn man einen mit Dämpfen von Methylalkohol beladenen Luftstrom über eine schwach glühende Platin- oder Kupferspirale leitet und die in Folge der Oxydation des Methylalkohols den entsprechenden Aldehyd enthaltenden Dämpfe condensirt.

Zur Darstellung einer Formaldehyd-Lösung[4] operirt man in folgender Weise: Mit einer Saugpumpe erzeugt man einen möglichst raschen Luftstrom, welcher zunächst ein Gefäss mit Schwefelsäure, dann ein etwa 1/2 Liter haltendes, zur Hälfte mit Methylalkohol beschicktes Gefäss passirt, welches im Wasserbade auf 45—50° erwärmt wird. Das Gemisch von Alkoholdampf und Luft tritt nun in eine 30 cm lange Röhre aus böhmischem Glase, in welcher sich eine 5 cm lange, oberflächlich oxydirte Spirale aus grobem Kupferdrahtnetz, die zweckmässig in ein sehr dünnes

---

[1] LOEW u. BOKORNY, Ber. **14**, 2508, 2589; **15**, 383, 695, 2753. J. pr. [2] **36**, 284. — LOEW, Ber. **16**, 1107, 2707; **18c**, 122, 715.

[2] REINKE, Ber. **14**, 2150; **15**, 107. — BAUMANN, Ber. **16**, 248.

[3] Ann. **145**, 357; vgl. ferner Ber. **2**, 152; **11**, 1685.

[4] TOLLENS, Ber. **15**, 1629; **16**, 917; **19**, 2133. Ann. **243**, 335 Anm. Landw. Versuchs-Stationen **29**, 361. — LOEW, J. pr. [2] **33**, 321. Ber. **20**, 144.

Tabelle Nr. 21.

Name des Aldehyds	Zusammensetzung des mit der Aldehydgruppe -CHO verbundenen Radicals R	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spec. Gew.	Siedepunkt des Aldoxims R·CH:N·OH
		des Aldehyds R·CHO			
Acetaldehyd[35]	CH_3—	—	+ 20·8°	0·780(20°)	114—115°
Propionaldehyd[1—4.36.37] . . .	C_2H_5—	—	49°	0·807 „	130—132°
Butyraldehyd[5—9]	C_3H_7—	—	73—74°	0·817 „	—
Isobutyraldehyd[4.10—15.26.27.31]	C_3H_7—	—	63°	0·794 „	139°
Valeraldehyd[16]	C_4H_9—	—	102°	—	—
Isovaleraldehyd[4.17—20.25] . . .	C_4H_9—	—	92°	0·798 „	160—162°
Trimethylacetaldehyd[38] . . .	C_4H_9—	+ 3°	74—75°	0·793(18°)	—
Norm. Capronaldehyd[21] . . .	C_5H_{11}—	—	128°	0·834(20°)	—
„ Oenanthaldehyd[35] . .	C_6H_{13}—	—	155°	0·850 „	195°
„ Caprylaldehyd[32—34] .	C_7H_{15}—	—	171°	0·819 „	—
—	—	—	—	—	—
„ Caprinaldehyd[22] . . .	C_9H_{19}—	—	106° (bei 15 mm)	—	—
—	—	—	—	—	—
„ Laurinaldehyd[23] . . .	$C_{11}H_{23}$—	+ 44·5°	184—185° (bei 100 mm)	—	—
—	—	—	—	—	—
„ Myristinaldehyd[23.29] .	$C_{13}H_{27}$—	52·5°	214—215° (bei 100 mm)	—	Myristinaldoxim[29] schm. b. 82°
—	—	—	—	—	—
„ Palmitinaldehyd[23.25.30]	$C_{15}H_{31}$—	58·5°	239—240° (bei 100 mm)	—	—
—	—	—	—	—	—
„ Stearinaldehyd[23] . . .	$C_{17}H_{35}$—	63·5°	259—261° (bei 100 mm)	—	—

Citate zu der Tabelle Nr. 21: [1] Chancel, Ann. **151**, 301. — [2] Linnemann, Ann. **161**, 20, 64. — [3] Lieben u. Zeisel, Monatsh. **4**, 14. — [4] Petraczek, Ber. **15**, 2783; **16**, 829. — [5] Lieben u. Rossi, Ann. **158**, 145. — [6] Linnemann, Ann. **161**, 186. — [7] Lipp, Ann. **211**, 355. — [8] Juslin, Ber. **17**, 2505. — [9] Raupenstrauch, Monatsh. **8**, 108. — [10] Pfeiffer, Ber. **5**, 699. — [11] Fossek, Monatsh. **2**, 614; **4**, 660. — [12] Linnemann u. Zotta, Ann. **162**, 33. — [13] Barbaglia u. Gucci, Ber. **13**, 1572. — [14] Tilden, Ber. **13**, 1604. — [15] Lipp, Ann. **205**, 2. — [16] Lieben u. Rossi, Ann. **159**, 70. — [17] Guthrie u. Kolbe, Ann. **109**, 297. — [18] Borodin, Ber. **5**, 480; **6**, 982. — [19] Fittig, Ann. **117**, 68. — [20] Bruylants, Ber. **8**, 414. — [21] Lieben u. Janeczek, Ann. **187**, 130. — [22] Krafft, Ber. **16**, 1717. — [23] Krafft, Ber. **13**, 1413. — [24] Fridau, Ann. **83**, 23. — [25] Dollfus, Ann. **131**, 287. — [26] Demtschenko, Ber. **6**, 1176. — [27] Urech, Ber. **12**, 190; **13**, 483, 590. — [28] Hell u. Gäss, Ber. **8**, 369. — [29] Krafft, Ber. **23**, 2360. — [30] Claus u. v. Dreden, J. pr. [2] **43**, 148. — [31] Perkin, Journ. Soc. **43**, 90. — [32] Limpricht, Ann. **93**, 242. — [33] Bouis, Ann. **97**, 34. — [34] Béhal, Bull. **47**, 33. — [35] Vgl. die specielle Besprechung S. 404ff., 408. — [36] Bischoff u. Hausdörfer, Ber. **23**, 1917. — [37] E. Fischer u. Laycock, Ber. **22**, 101. — [38] Tissier, Compt. rend. **112**, 1068.

Glimmerblättchen eingehüllt wird, befindet; diese Stelle, an welcher die Glasröhre mit einem Messingdrahtnetz umgeben ist, erwärmt man mässig; beim Herankommen des Gasgemisches tritt dann lebhaftes Glühen ein und erhält sich nun weiter während des Versuchs. Die Produkte der Reaction werden zur Condensation des Form-

aldehyds durch vier Vorlagen gezogen, von denen die beiden ersten leer, die letzten zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind. Der Inhalt der ersten Vorlage ist der concentrirteste; in ihr befindet sich eine 30—40procentige Lösung von Formaldehyd, welche daneben ausser Methylalkohol nur noch geringe Mengen von Ameisensäure enthält[1].

Seit mehreren Jahren wird Formaldehydlösung fabrikmässig — zuerst von der Firma MERCKLIN u. LÖSEKANN in Hannover nach einem gehaltenen Verfahren[2] — erzeugt und zu billigem Preise in den Handel gebracht. Man hat vorgeschlagen, den Formaldehyd und einige seiner Derivate in der Photographie zu verwenden[3]; auch ist seine Benutzung für Zwecke der Farbenindustrie[4] — so z. B. für die Darstellung von Methylanilin und ähnlichen Basen[5] — in Aussicht genommen.

Auch durch Zersetzung von Methylal $CH_2(O \cdot CH_3)_2$ mit Schwefelsäure und darauffolgende Destillation mit Wasserdampf kann man eine Lösung von Formaldehyd bereiten[6].

In geringer Menge bildet sich Formaldehyd auch bei der Destillation von ameisensaurem Kalk[7].

Den Gehalt von Formaldehyd-Lösungen kann man bestimmen[8], indem man eine abgemessene Menge titrirter Ammoniakflüssigkeit zugiebt und nach einiger Zeit die unverbrauchte Ammoniakmenge zurücktitrirt. Das Ammoniak reagirt auf den Formaldehyd glatt nach der Gleichung:

$$6CH_2O + 4NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6H_2O$$

unter Bildung von Hexamethylenamin (vgl. S. 402). Die Gegenwart von 6 Aeq. Formaldehyd bewirkt also das Verschwinden von 4 Aeq. Ammoniak. Es ist indessen zu berücksichtigen, dass das entstehende Hexamethylenamin selbst 1 Aeq. Säure zur Salzbildung verbraucht, und dass man daher bei Anwendung solcher Indicatoren, auf welche die Salze des Hexamethylenamins neutral reagiren, — wie z. B. Methylorange, Cochenille, Tropäolin, Congoroth — auf $6CH_2O$ nur $3NH_3$ als verbraucht berechnen muss. Lakmus und Phenolphtaleïn dagegen zeigen auch die an das Amin gebundene Säuremenge an; bei Benutzung letzterer Indicatoren hat man daher $4NH_3$ als $6CH_2O$ entsprechend zu berechnen.

Die wässrige Lösung des Formaldehyds riecht sehr stechend. Verdünnte Lösungen enthalten den Formaldehyd in monomolecularem Zustande (CH_2O), wie die Bestimmung des Gefrierpunkts ergeben hat. Lässt man sie über Schwefelsäure eindunsten, so wird die Flüssigkeit almählich dicklich und füllt sich mit weichen, flockigen Ausscheidungen an; die concentrirte, von diesen Ausscheidungen abgegossene Lösung enthält, wie die Untersuchung mittelst der Gefriermethode lehrt, eine polymere Modification, welche Paraformaldehyd genannt wird und

---

[1] KRAUT u. ESCHWEILER, Ann. **258**, 96.

[2] Vgl. ferner TRILLAT, D.R.Pat. Nr. 55176; Ber. **24c**, 434.

[3] D.R.Pat. Nr. 51407; s. Chem.-Ztg. **1890**, 351.

[4] Vgl. LEONHARD & Co., D.R.Pat. Nr. 52324; Ber. **23c**, 715. — Farbwerke vorm. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING, D.R.Pat. Nr. 53937 u. 55565; Ber. **24c**, 235 u. 503.

[5] GEIGY & Co., Dtsch. Pat.-Anmeldg. G. 6676 (Kl. 12) vom 26. 3. 91.

[6] WOHL, Ber. **19**, 1841.

[7] MULDER, Ztschr. Chem. **1868**, 265; Ann. **159**, 366. — LIEBEN u. ROSSI, Ann. **158**, 107. — LINNEMANN, Ann. **157**, 119.

[8] LEGLER, Ber. **16**, 1333. — LÖSEKANN, Ber. **22**, 1565. — ESCHWEILER, Ber. **22**, 1929.

vielleicht die Moleculargrösse $(CH_2O)_3$ besitzt. Verdünnt man die concentrirte Lösung mit Wasser von 0°, so bleibt der Paraformaldehyd auch in der verdünnten Lösung einige Zeit bestehen; bei gewöhnlicher Temperatur aber wandelt er sich in verdünnter Lösung rasch in monomolecularen Formaldehyd um[1,2].

Es ist noch nicht ausgemacht[2], ob dieser in Wasser lösliche, polymere Formaldehyd[3] als selbständige Modification zu unterscheiden ist von dem festen Oxymethylen[4] (oder Metaformaldehyd, früher auf Grund einer irrthümlichen Dampfdichtebestimmung Dioxymethylen genannt), welches man aus Formaldehydlösungen beim völligen Verdunsten oder durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure gewinnt. Diese Verbindung war schon vor Auffindung des Formaldehyds selbst von Butlerow durch Einwirkung von Silberoxalat auf Methylenjodid erhalten worden; sie entsteht auch beim Erhitzen von Glycolsäure mit concentrirter Schwefelsäure:

$$xCH_2(OH) \cdot CO_2H = (CH_2O)_x + xCO + xH_2O.$$

Das Oxymethylen ist eine farblose, krystallinische, in Alkohol und Aether kaum lösliche Substanz, welche selbst nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure durchdringend nach Formaldehyd riecht. Beim Erhitzen wird sie vergast und sublimirt; die sublimirte Substanz schmilzt bei 171—172°. Die Bestimmung der Dampfdichte hat ergeben, dass bei der Vergasung eine Spaltung des Oxymethylens in monomolecularen Formaldehyd eintritt; beim Erkalten polymerisirt sich derselbe wieder zu Oxymethylen, doch geht dieser Uebergang nur langsam und allmählich vor sich. Schon bei gewöhnlicher Temperatur geht das Oxymethylen durch längere Berührung mit Wasser, rascher durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 130—150° in Lösung, indem es sich zunächst vielleicht als solches oder als Paraformaldehyd auflöst, dann bei genügender Verdünnung in einfachen Formaldehyd gespalten wird. Von Alkalien wird es leicht unter Bildung von Methylalkohol, Ameisensäure und Methylenitan (s. S. 402) umgewandelt; Ammoniak führt es in Hexamethylenamin (vgl. S. 402). Schwefelwasserstoff in Trithioformaldehyd (vgl. d. letzten Abschn. ds. Kap.) über. Für die Beurtheilung der Moleculargrösse des Oxymethylens hat man noch keine Anhaltspunkte.

Bei den bisher besprochenen polymeren Modificationen des Formaldehyds wird der Zusammentritt mehrerer Molecüle jedenfalls durch Sauerstoffbindung — in ähnlicher Weise wie bei dem Para-Acet-

---

[1] Tollens u. F. Mayer, Ber. **21**, 3503.

[2] Kraut u. Eschweiler, Ann. **258**, 101.

[3] Vgl. auch Lösekann, Chem.-Ztg. **1890**, 1408.

[4] Buttlerow, Ann. **111**, 245. Ztschr. Chem. **1869**, 90. — Heintz, Ann. **138**, 40, 322. Pogg. **114**, 470. — A. W. Hofmann, Ber. **2**, 152. — Tollens, Ber. **15**, 1631; **16**, 917; **19**, 2135. Landwirthsch. Versuchs-Stationen **29**, 371. — Tollens u. F. Mayer, Ber. **21**, 1571. — Tischtschenko, Ber. **16**, 2286; **20c**, 701—704.

aldehyd (s. S. 406) — vermittelt, da sie beim Vergasen oder in verdünnter wässriger Lösung wieder glatt in einfachen Formaldehyd gespalten werden können. Unter der Einwirkung von schwachen Alkalien erfährt der Formaldehyd eine Polymerisation, bei welcher die Kohlenstoffatome verschiedener Molecüle mit einander in Bindung treten, und Substanzen entstehen, die nicht mehr glatt in Formaldehyd zurückgeführt werden können. Dieser unten näher zu besprechende Process besitzt ein besonderes Interesse im Hinblick auf eine biologische Frage, die vorher kurz angedeutet werden möge.

Die Pflanze nimmt bekanntlich aus der Atmosphäre den Kohlenstoff in Gestalt seiner höchsten Oxydationsstufe — der Kohlensäure — auf, reducirt letztere unter der Mitwirkung des Sonnenlichtes in den chlorophyllhaltigen Theilen und bildet durch eine allmählich fortschreitende Synthese die complicirten Kohlenstoffverbindungen ihres Körpers. Die Frage nach den einzelnen Phasen dieses Processes, zumal nach den einfachsten Assimilationsprodukten besitzt für die Pflanzenphysiologie die höchste Wichtigkeit. Man weiss, dass die Kohlenhydrate, und unter ihnen wieder die Zuckerarten, frühzeitig auftreten; allein die Zuckerarten, wie z. B. der Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$, sind noch zu complexe Verbindungen, als dass man in ihnen die unmittelbaren Reductionsprodukte der Kohlensäure erblicken dürfte. Nach BAEYER[1] könnte es vielmehr der Formaldehyd CH_2O sein, welcher zunächst in den grünen Pflanzentheilen durch Reduction der Kohlensäure CO_2 gebildet wird; aus ihm entständen dann die Zuckerarten durch einen Polymerisationsprocess:

$$6CH_2O = C_6H_{12}O_6,$$

welcher unter dem Einfluss des Zelleninhalts eintritt.

Dieser Annahme kann es in gewissem Sinne zur Stütze dienen, dass aus dem Formaldehyd auch durch einen im Laboratorium ausführbaren Polymerisationsprocess Verbindungen erhalten werden, welche der Zuckergruppe angehören[2]. BUTLEROW machte zuerst bei dem Studium der Einwirkung des Kalkwassers auf Oxymethylen Beobachtungen, welche eine derartige Umwandlung des Formaldehyds andeuteten; auf seine Beobachtungen gestützt, unterwarf LOEW das Verhalten des Formaldehyds gegen Alkalien einem eingehenden Studium und stellte die Bedingungen fest, unter denen ein Gemenge zuckerähnlicher Stoffe, welches Formose genannt wurde, erhalten wird. EMIL FISCHER führte den Nachweis, dass dieses Produkt Verbindungen von der Zusammensetzung der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ enthält und unter diesen eine α-Akrose genannte Verbindung, welche zu den natürlichen Zuckerarten in sehr naher Beziehung steht.

[1] BAEYER, Ber. **3**, 67. — Vgl. ferner WURTZ, Ber. **5**, 534. — REINKE, Ber. **14**, 2148. — LOEW, Ber. **22**, 482. J. pr. [2] **33**, 344.

[2] Vgl. hierüber BUTLEROW, Ann. **120**, 295. — LOEW, Ber. **20**, 142, 3039; **21**, 270; **22**, 470, 478. J. pr. [2] **33**, 321; **34**, 51; **37**, 203. — TOLLENS, Ber. **15**, 1632; **16**, 919. — WEHMER, Ber. **20**, 2614. — WEHMER u. TOLLENS, Ann. **243**, 334. — E. FISCHER, Ber. **21**, 991; **23**, 388, 2126. — E. FISCHER u. PASMORE, Ber. **22**, 359.

Man erhält nach LOEW die Rohformose, wenn man etwa 4 procentige Lösungen von Formaldehyd mit etwas überschüssiger Kalkmilch unter häufigem Umschütteln eine halbe Stunde stehen lässt, darauf filtrirt und das Filtrat nun wieder einige Tage stehen lässt, bis es intensiv reducirend auf FEHLING'sche Lösung wirkt, und der stechende Geruch des Formaldehyds verschwunden ist. Aus dieser Lösung kann man durch passende Behandlung die Formose als farblosen Syrup von intensiv süssem Geschmack abscheiden. (Näheres über die Bestandtheile der Formose s. in dem Kapitel Kohlenhydrate).

Behandelt man den Formaldehyd bei höherer Temperatur (70—90°) mit überschüssigem Kalkhydrat, so erhält man das von BUTLEROW entdeckte Methylenitan, welches ebenfalls ein Gemisch zuckerähnlicher Verbindungen ist. Es stellt einen gelben Syrup von bitterem Geschmack dar.

Wenn sonach die Möglichkeit zugegeben werden kann, dass die Pflanze ihre Kohlenhydrate aus Formaldehyd erzeugt, so darf man sich doch nicht verhehlen, dass Formaldehyd noch niemals als in Pflanzen vorkommend nachgewiesen ist und daher einstweilen auch nicht mit Sicherheit als Zwischenprodukt bei den chemischen Processen des Pflanzenkörpers angesehen werden darf. Der interessante Versuch BOKORNY's[1], nach welchem in entstärkten Algen, die in einer mit Alkaliphosphat versetzten Lösung der Natriumbisulfit-Verbindung des Formaldehyds (vgl. S. 404) leben, erhebliche Stärkemengen gebildet werden, ist für die Frage ohne Bedeutung, da wir ja wissen, dass einerseits Formaldehyd schon durch die rein chemische Wirkung alkalischer Flüssigkeiten Zuckerarten liefert, andererseits die Pflanze Zucker in Stärke verwandeln kann.

Ueber den durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd entstehenden Trithioformaldehyd vgl. den letzten Abschnitt dieses Kapitels (Thioaldehyde).

Durch Einwirkung des Ammoniaks entsteht sowohl aus dem einfachen Formaldehyd wie aus dem Oxymethylen das Hexamethylenamin[2] $C_6H_{12}N_4$. Diese Base bildet farblose glänzende Rhomboeder, löst sich in etwa 7 Th. heissem und 14 Th. kaltem Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur besitzt sie keinen, beim Erhitzen einen unangenehmen Geruch; im Vacuum lässt sie sich bei 230—270° fast unzersetzt sublimiren. Ihr Chlorhydrat $C_6H_{12}N_4 . HCl$ ist in Wasser sehr löslich, in Alkohol wenig löslich und schmilzt bei 188—189°. Beim Erhitzen mit Säuren wird das Hexamethylenamin leicht wieder in Formaldehyd und Ammoniak gespalten, wobei indess auch Methylamin in merklicher Menge entsteht; theilweise erfolgt die Spaltung schon in neutraler wässriger Lösung oberhalb 50°. Mit Halogenen und Halogenalkylen bildet es Additionsprodukte,

[1] D. bot. Ges. Ber. **9**, 103; Chem.-Ztg. Repertorium **1891**, 167.

[2] BUTLEROW, Ann. **115**, 322. — PRATESI, Ber. **16**, 2918. — TOLLENS, Ber. **17**, 653. — LEGLER, Ber. **18**, 3350. — WOHL, Ber. **19**, 1840. — HORTON, Ber. **21**, 1999. — GRIESS u. HARROW, Ber. **21**, 2737. — FR. MAYER, Ber. **21**, 2883. — MOSCHATOS u. TOLLENS, Ber. **24**, 695. — HARTUNG, J. pr. [2] **43**, 597.

wie $C_6H_{12}N_4 . Br_2$, $C_6H_{12}N_4 . Br_4$, $C_6H_{12}N_4 . CH_3J$. Salpetrige Säure erzeugt je nach den Bedingungen Trimethylentrinitrosamin $C_3H_6N_6O_3$ oder Dinitrosopentamethylentetramin $C_5H_{10}N_6O_2$. Die Constitution des Hexamethylenamins und seiner Derivate ist noch nicht aufgeklärt.

Primäre und secundäre Amine wirken auf den Formaldehyd unter Bildung von einfacher zusammengesetzten Basen:

$$CH_2O + H_2N{\cdot}C_2H_5 = CH_2{:}N{\cdot}C_2H_5 + H_2O;$$
$$CH_2O + 2HN(C_2H_5)_2 = CH_2\{N{\cdot}(C_2H_5)_2\}_2 + H_2O.$$

Die Reactionsprodukte sind farblose Flüssigkeiten und sieden unzersetzt[1]. — Ueber die Reactionsproducte des Formaldehyds auf aromatische Amine vgl. Bd. II.

Eine weitergehende Veränderung erleidet der Formaldehyd beim Erwärmen mit den Lösungen von Ammoniaksalzen. Ein Theil wird zu Kohlensäure oxydirt, ein anderer Theil zur Methylgruppe reducirt, welche in das Ammoniakmolecül eintritt, so dass man unter intermediärer Bildung von Mono- und Dimethylamin schliesslich Trimethylamin erhält[2]:

$$SO_4H_2(NH_3)_2 + 3CH_2O = SO_4H_2(NH_2{\cdot}CH_3)_2 + CO_2 + H_2O,$$
$$SO_4H_2(NH_2{\cdot}CH_3)_2 + 3CH_2O = SO_4H_2(NH(CH_3)_2)_2 + CO_2 + H_2O,$$
$$SO_4H_2(NH(CH_3)_2)_2 + 3CH_2O = SO_4H_2(N(CH_3)_3)_2 + CO_2 + H_2O.$$

Das Oxim des Formaldehyds[3] $CH_2{=}N{-}OH$ ist ebenso, wie der Formaldehyd selbst, zur Polymerisation ausserordentlich geneigt. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Formaldehyd in concentrirter Lösung erhält man eine weisse, amorphe, gallertartige Substanz, welche in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich ist und die Zusammensetzung des Formoxims besitzt. Diese Verbindung ist indess ein polymeres Formoxim und geht in das monomoleculare Formoxim durch Erhitzen für sich oder mit Lösungsmitteln über. Erhitzt man es für sich auf 132—134°, so verdampft es ohne zu schmelzen, und der Dampf zeigt die der Formel des einfachen Formoxims entsprechende Dichte; bei vorsichtigem Erhitzen im Reagensrohr erhält man an den kalten Wandungen Formoxim im flüssigen Zustand, welches aber rasch wieder in die feste polymere Modification zurückverwandelt wird; bei plötzlicher Erhitzung zersetzt sich der Dampf in Wasser und Blausäure:

$$CH_2(N{\cdot}OH) = HCN + H_2O.$$

Erhitzt man das polymere Formoxim einige Zeit mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so erhält man eine neutral reagirende Lösung von stark reducirender Wirkung, in welcher, wie aus der Bestimmung des Gefrierpunkts geschlossen werden darf, das monomoleculare Oxim anzunehmen ist; diese Lösung ist, wenn ihre Concentration nicht zu stark ist, längere Zeit ohne Veränderung haltbar. Beim Erhitzen derselben mit verdünnten Mineralsäuren tritt Spaltung in Formaldehyd und Hydroxylamin ein. Durch Erhitzen des Polymeren mit anderen indifferenten Lösungsmitteln findet ebenfalls Depolymerisation

[1] Kolotow, Ber. 18c, 611. [2] Plöchl, Ber. 21, 2117. [3] Scholl, Ber. 24, 573.

statt; so kann man z. B. eine alkoholische Lösung des einfachen Formoxims gewinnen, in welcher sich die Anwesenheit des letzteren dadurch nachweisen lässt, dass bei Behandlung mit Natriumamalgam in Gegenwart von Essigsäure reichlich Methylamin entsteht.

Die Verbindung des Formaldehyds mit atriumbisulfit[1] (oxymethylsulfosaures Natrium) $CH_2(OH)\cdot SO_3Na + H_2O$ krystallisirt in durchsichtigen Tafeln, löst sich leicht in Wasser, auch in Methylalkohol, aber sehr wenig in Weingeist. Dieses leicht wieder in Formaldehyd und Natriumbisulfit zerfallende Salz ist von Bokorny für biologische Versuche (vgl. S. 402) anstatt des seiner Giftigkeit wegen an sich nicht verwendbaren Formaldehyds benutzt worden.

Mit Salzsäure[2] reagirt der Formaldehyd unter Bildung von chlorhaltigen Verbindungen, die als Chlormethylalkohol $CH_2\langle{}^{Cl}_{OH}$ und Dichlormethyläther $(CH_2Cl)_2O$ angesprochen werden; die Bestätigung dieser Auffassung durch eine eingehendere Untersuchung steht noch aus.

Acetaldehyd $CH_3\cdot CHO$ (Döbereiner's „leichter Sauerstoffäther“, gewöhnlich Aldehyd schlechthin genannt) wurde, nachdem schon mehrere Chemiker — Fourcroy und Vauquelin, Döbereiner u. A. — ihn unter den Oxydationsprodukten des Alkohols in Händen hatten, ohne ihn indess rein abzuscheiden, zuerst von Liebig[3] 1835 eingehend charakterisirt. Man gewinnt ihn am besten durch Behandlung des Aethylalkohols mit einem Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure[4] und reinigt ihn mit Hülfe der Ammoniakverbindung (vgl. S. 393 u. 407). Von sonstigen Bildungsweisen ist erwähnenswerth seine Entstehung aus Milchsäure beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure[5]:

$$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot OH = CH_3\cdot CHO + HCO\cdot OH$$

— ein Process, welcher zeitweise zur technischen Gewinnung des Aldehyds behufs Darstellung des jetzt nicht mehr im Handel befindlichen Aldehydgrüns benutzt wurde; man erzeugte aus Kartoffeln durch Gährung eine milchsäurehaltige Flüssigkeit und erhielt durch Destillation derselben mit Schwefelsäure ein aldehydhaltiges Destillat, welches direct zur Gewinnung des genannten Farbstoffs verwendet wurde. — Acetaldehyd findet sich im rohen Holzgeist[6] und im Rohspiritus[7]; Kartoffelsprit und Kornsprit enthält sehr wenig, Rübensprit mehr Aldehyd. Der Rohspiritus hat früher als Quelle für Aldehyd gedient; man schied letzteren

[1] Kraut, Grossmann u. Eschweiler, Ann. **258**, 105.

[2] Lösekann, Chem.-Ztg. **1890**, 1408. — Merklin u. Lösekann, Dtsch. Pat.-Anmeldg. M. 7372 vom 14. 7. 1890. — Vgl. auch Tischtschenko, Ber. **20c**, 701.

[3] Ann. **14**, 133; **22**, 237. [4] Vgl. Städeler, J. pr. **76**, 54.

[5] Erlenmeyer, Ztschr. Chem. **1868**, 343.

[6] Krämer u. Grodzki, Ber. **9**, 1820. — Mabery, Jb. **1883**, 1774.

[7] Krämer u. Pinner, Ber. **2**, 401; **3**, 75; **4**, 787. — Kekulé, Ber. **4**, 718. — Pierre u. Puchot, Ann. **163**, 258.

aus dem bei der Spritrectificirung abfallenden Vorlauf durch fractionirte Destillation ab. Seit 1885 hat man indess die Verarbeitung des Vorlaufs auf Aldehyd als gar zu wenig ergiebig eingestellt und benutzt zur Aldehydgewinnung wieder die Oxydation des Aethylalkohols mit Chromsäuregemisch. Aldehyd findet in Form seines Polymeren — des Paraldehyds (s. unten) — Verwendung in der Medicin, dient ferner zur Darstellung des Chinaldins (s. Bd. II), welches das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Chinolingelbs bildet.

Der Acetaldehyd ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit; sein Geruch ist in der Verdünnung angenehm und erfrischend; das Einathmen seines Dampfes erzeugt für einige Augenblicke eine Art Brustkrampf. Da er sehr leicht oxydirbar und sehr flüchtig ist — er siedet schon bei 21°, vgl. Tabelle Nr. 21 auf S. 398 —, so muss man ihn in wohlverschlossenen Flaschen und in kühlen Räumen aufbewahren. Mit Wasser ist der Acetaldehyd in jedem Verhältniss mischbar.

Der Acetaldehyd polymerisirt sich mit der grössten Leichtigkeit bei Gegenwart geringer Mengen von gewissen Substanzen, die eine fermentartige Wirkung auszuüben scheinen, und kann daher nur in absolut reinem Zustand unverändert aufbewahrt werden. Fügt man zu Aldehyd einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so findet explosionsartiges Aufkochen statt, indem sich der Aldehyd in den polymeren Paraldehyd[1] $C_6H_{12}O_3$ verwandelt; weniger energisch wirkt verdünnte Säure. Aber auch viele andere Substanzen — Salzsäure, Chlorkohlenoxyd, schweflige Säure, Jodäthyl, Cyan, Chlorzink u. a. — verwandeln den Aldehyd theilweise oder vollständig in Paraldehyd. Man reinigt letzteren, indem man ihn bei Temperaturen unter 0° krystallisiren lässt, den flüssigen Antheil durch Abtropfen und Abpressen in der Kälte entfernt und den krystallisirten Antheil rectificirt.

Der Paraldehyd ist eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennend scharfem Geschmack. Er siedet bei 124° und besitzt bei 20° das specifische Gewicht 0·994; in der Kälte erstarrt er und schmilzt wieder bei + 10·5°. Das specifische Gewicht seines Dampfes entspricht der Molecularformel $C_6H_{12}O_3 = (C_2H_4O)_3$. In Wasser ist der Paraldehyd etwas löslich, aber nicht damit mischbar; 100 Vol. Wasser lösen bei 13° etwa 12 Vol. Paraldehyd, die Lösung trübt sich beim Erwärmen, da die Löslichkeit in heissem Wasser geringer ist. Der Paraldehyd zeigt nicht die charakteristischen Aldehydreactionen; er reducirt nicht ammoniakalische Silbernitratlösung, kann mit Kalilauge ohne Verharzung gekocht werden und vereinigt sich weder mit Ammoniak noch mit Natriumbisulfit; sein Molecül enthält daher sicher nicht mehr die Aldehydgruppe —CHO.

---

[1] Fehling, Ann. **27**, 319. — Weidenbusch, Ann. **66**, 155. — Geuther u. Cartmell, Ann. **112**, 17. — Geuther, Ztschr. Chem. **1865**, 32. — Lieben, Ann. Suppl. **1**, 114. — Kekulé u. Zincke, Ann. **162**, 143. — Franchimont, Rec. trav. chim. **1**, 239. — Brühl, Ann. **203**, 26, 43.

Destillirt man den Paraldehyd mit wenig Schwefelsäure, so wird er indess wieder vollständig in gewöhnlichen Aldehyd verwandelt; dieselbe Rückbildung wird von zahlreichen anderen Substanzen hervorgebracht. Man ist berechtigt, aus dieser leichten Rückbildung des monomolecularen Aldehyds zu schliessen, dass in dem Paraldehyd nicht mehr als stets je zwei Kohlenstoffatome direct mit einander verkettet sind, und man legt ihm daher gewöhnlich die Structurformel:

$$CH_3-CH\begin{matrix}\diagup O-CH-CH_3 \\ \\ \diagdown O-CH-CH_3\end{matrix}\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!>O$$

bei, welche auch mit dem Lichtbrechungsvermögen des Paraldehyds übereinstimmt. Der Vorgang der Polymerisation besteht hiernach darin, dass aus dem gesättigten Aldehydmolecül $CH_3 \cdot CH{=}O$ der zweiwerthige Rest $CH_3 \cdot CH\langle\begin{smallmatrix}O- \\ \end{smallmatrix}$ wird, und nun drei solcher zweiwerthigen Reste sich wieder zu einem gesättigten, ringförmigen Complex vereinigen.

Da der Paraldehyd so leicht wieder entpolymerisirt wird, so verhält er sich in vielen Reactionen ebenso wie der gewöhnliche Aldehyd; so liefert er z. B. mit Phosphorpentachlorid Aethylidenchlorid. Man wendet ihn daher für synthetische Zwecke sehr häufig statt des gewöhnlichen Aldehyds an, mit welchem seiner Flüchtigkeit wegen weniger bequem zu manipuliren ist. Der Paraldehyd findet ferner medicinische Verwendung als Schlafmittel.

Es existirt noch eine zweite, leicht in den gewöhnlichen Aldehyd zurückführbare polymere Modification des Acetaldehyds, welcher ebenfalls die Molecularformel $C_6H_{12}O_3 = 3(C_2H_4O)$ zuzukommen scheint: der Metaldehyd[1]. Während der Paraldehyd namentlich bei mittlerer und höherer Temperatur sich bildet, entsteht der Metaldehyd vorzugsweise in der Kälte. So scheidet er sich in feinen Nadeln ab, wenn man zu Aldehyd kleine Mengen von Salzsäuregas, schwefliger Säure oder verdünnter Schwefelsäure bringt und sofort abkühlt; beim Aufbewahren von unreinem Aldehyd bildet er sich zuweilen in mächtigen Spiessen; es wird indess stets nur ein kleiner Theil des Aldehyds in Metaldehyd verwandelt. Der Metaldehyd ist in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig löslich, etwas löslicher in Benzol und Chloroform. Bei raschem Erhitzen sublimirt er, ohne vorher zu schmelzen, in Form verworrener feiner Nadeln, indem daneben gewöhnlicher Aldehyd erzeugt wird; durch längeres Erhitzen kann er vollständig in gewöhnlichen Aldehyd verwandelt werden. Der Dampf des Metaldehyds besteht demnach aus gewöhnlichem Aldehyd und Metaldehyd; indem man die Menge des nicht dissociirten Metaldehyds zu

[1] Liebig, Ann. **14**, 114. — Fehling, Ann. **27**, 319. — Krämer u. Pinner, Ann. **158**, 40; Ber. **3**, 590. — Kekulé u. Zincke, Ann. **162**, 145. — Hanriot u. Oeconomides Ann. ch. [5] **25**, 226.

bestimmen suchte, hat man aus der beobachteten Dampfdichte die wahre Dampfdichte des Metaldehyds selbst berechnet und ist zu Zahlen gekommen, welche für die Molecularformel $(C_2H_4O)_3$ sprechen. Auch in Lösung dissociirt sich der Metaldehyd allmählich. Durch Destillation mit wenig verdünnter Schwefelsäure wird er vollständig in gewöhnlichen Aldehyd verwandelt. Ebenso wie der Paraldehyd wird auch der Metaldehyd von Alkalien nicht verharzt, reducirt nicht Silberlösung und reagirt nicht mit Hydroxylamin. Sollte sich die Molecularformel $(C_2H_4O)_3$ für den Metaldehyd bestätigen, so ist vielleicht die Isomerie von Paraldehyd und Metaldehyd in stereochemischen Verhältnissen begründet und in ähnlicher Weise zu erklären, wie bei den Trithioaldehyden (vgl. S. 421—423).

Eine Polymerisation, bei welcher eine wirkliche Kohlenstoffsynthese stattfindet erleidet der Acetaldehyd bei der Einwirkung von mässig concentrirter Salzsäure[1], beim Erhitzen mit Wasser und etwas Chlorzink und mit manchen anderen Salzlösungen[2]:

$$CH_3\cdot CHO + CH_3\cdot CHO = CH_3\cdot CH\begin{cases} OH \\ CH_2\cdot CHO \end{cases},$$

es entsteht das Aldol — ein Oxybutyraldehyd (Näheres s. in dem Kapitel Aldehydalkohole, Ketonalkohole) —, welches seinerseits leicht durch Wasseraustritt in Crotonaldehyd übergeht:

$$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO - H_2O = CH_3\cdot CH:CH\cdot CHO.$$

Letzterer entsteht daher unter der Einwirkung mancher Reagentien — so beim Erhitzen mit den Lösungen von ameisensauren und essigsauren Alkalien[3] — direct aus Acetaldehyd.

Dass der Acetaldehyd durch Alkalien in das sogenannte Aldehydharz übergeführt wird, ist schon erwähnt worden (S. 396). Dieses Harz giebt bei der Destillation über Zinkstaub Homologe des Benzols, bei der Oxydation mit Salpetersäure und in der Kalischmelze Carbonsäuren des Benzols und dürfte daher zu den aromatischen Verbindungen zu zählen sein[4].

Digerirt man Aldehyd mit Barytwasser, fällt dann den Baryt mit Kohlensäure aus, so erhält man durch Abdampfen der vom Bariumcarbonat und vom Aldehydharz filtrirten Lösung einen dicken gummiähnlichen Syrup (Aldehydgummi)[5].

Das Aldehydammoniak $CH_3\cdot CH(OH)\cdot NH_2$ (vgl. S. 393) bildet grosse farblose Rhomboëder, ist in Wasser leicht, in Aether schwer löslich. Es kann nur in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt werden, da es an der Luft allmählich unter Verharzung sich zersetzt. Beim Erhitzen[6] liefert es amorphe basische Verbindungen, deren Structur noch

[1] Wurtz, Compt. rend. **74**, 1361. [2] Michael u. Kopp, Ber. **16**, 2501.
[3] Lieben, Ann. Suppl. **1**. 114. [4] Ciamician, Jb. **1880**, 695.
[5] Tollens, Ber. **17**, 660.
[6] Babo, J. pr. **72**, 97. — Heintz u. Wislicenus, J. pr. **76**, 116. — Schiff, Ann. Suppl. **6**, 8.

unbekannt ist, das Oxytrialdin $C_6H_{11}NO$, Oxytetraldin $C_8H_{13}NO$ und Oxypentaldin $C_{10}H_{15}NO$.

Wenn Aldehydammoniak längere Zeit in Berührung mit Wasser, Alkohol oder Aether stehen bleibt, so bildet sich daraus unter Wasserabspaltung das Hydracetamid[1] $C_6H_{12}N_2 = (CH_3 \cdot CH)_3N_2$ — eine amorphe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, in Aether unlösliche Basis, welche sich mit Säuren zu neutralen unkrystallinischen Salzen vereinigt.

Wenn man zu der Lösung von 1 Vol. Aldehyd in 3 Vol. Alkohol $^1/_2$ Vol. Ammoniakflüssigkeit unter Abkühlung, darauf Silbernitratlösung zufügt, so erhält man das schön krystallisirende Aethylidenimid-Silbernitrat[2] $2(C_4H_{10}N_2O_3Ag)+H_2O$.

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine kalte, schwach angesäuerte, wässrige Lösung von Aldehydammoniak entsteht die Nitrosoverbindung des Paraldimins[3] $C_6H_{13}NO_2$ — einer Base, welche als Paraldehyd aufzufassen ist, in welchem ein Sauerstoffatom durch Imid ersetzt ist:

$$C_6H_{12}O_3 \text{ Paraldehyd} \qquad C_6H_{12}O_2(NH) \text{ Paraldimin.}$$

Leitet man in die ätherische Lösung der Nitrosoverbindung Salzsäuregas, so erhält man das Paraldiminchlorhydrat $C_6H_{13}NO_2.HCl$ als weisse krystallinische Masse, welche sich leicht in Wasser und Alkohol löst, indem sofort Zerfall in Salmiak und Paraldehyd eintritt:

$$C_6H_{13}NO_2.HCl + H_2O = C_6H_{12}O_3 + NH_4Cl.$$

Durch Zerlegung des Chlorhydrats in ätherischer Lösung mit Silberoxyd erhält man die freie Base als bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von scharfem Geruch, welche in der Kälte krystallinisch erstarrt, unter 57 mm Druck bei 73°, unter gewöhnlichem Druck nahezu unterzetzt gegen 140° siedet und sich beim Aufbewahren innerhalb weniger Wochen in eine feste durchsichtige Masse verwandelt. Das Nitrosoparaldimin $C_6H_{12}O_2(N \cdot NO)$ — eine citronengelbe, intensiv nach Campher riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche unter 35 mm Druck bei 95° nahezu unverändert destillirt, mit Wasserdämpfen sehr leicht unzersetzt flüchtig ist — liefert durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in ätherischer Lösung Amidoparaldimin, dessen Chlorhydrat $C_6H_{12}O_2(N \cdot NH_2).HCl$ weisse, äusserst hygroskopische Krystallnadeln darstellt; durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet letzteres Salz Hydrazin (Diamid $H_2N \cdot NH_2$) ab.

Ueber das **Acetaldoxim** (auch schlechtweg Aldoxim genannt) $CH_3—CH{=}N—OH$ vgl. S. 390—391 u. d. Tabelle Nr. 21 auf S. 398.

Unter den Aldehyden der höheren Reihen besitzt das **Oenanthol**[4] $C_7H_{14}O$ ein specielleres Interesse, weil es durch Destillation des Ricinusöles leicht erhalten werden kann und daher den Ausgangspunkt zur Gewinnung vieler Verbindungen der 7. Reihe bildet (vgl. S. 167, 333). Man erhält es in einer Ausbeute von etwa 12 Proc., wenn man Ricinusöl

---

[1] Schiff, Ann. Suppl. **6**, 1. — Strecker, Ann. Suppl. **6**, 255.

[2] Liebermann u. Goldschmidt, Ber. **10**, 2179. — Goldschmidt, Ber. **11**, 1198. — Mixter, Jb. **1877**, 432; **1879**, 402. — Reychler, Ber. **17**, 41.

[3] Curtius u. Jay, Ber. **23**, 740.

[4] Bussy, Ann. **60**, 246. — Williamson, Ann. **61**, 38. — Tilley, Ann. **67**, 105. — Schiff, Ztschr. Chem. **1870**, 74. Ann. Suppl. **3**, 367; **6**, 24. — Fittig, Ann. **117**, 76. — Erlenmeyer u. Siegel, Ann. **176**, 342. — Bruylants, Ber. **8**, 415. — Krafft, Ber. **10**, 2034. — Perkin, Ber. **15**, 2802; **16**, 210, 1029, 1033. Journ. Soc. **43**, 67. — Westenberger, Ber. **16**, 2992. — Jourdan, Ann. **200**, 102.

unter vermindertem Drucke destillirt; die Ricinusölsäure, welche in dem Oel als Glycerid vorhanden ist, spaltet sich unter diesen Bedingungen sehr glatt in Oenanthol und Undecylensäure (vgl. Kap. 16):

$$C_{18}H_{34}O_3 = C_7H_{14}O + C_{11}H_{20}O_2,$$

welche sich leicht durch fractionirte Destillation von einander trennen lassen. Das Oenanthol ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem aromatischen Geruch, in Wasser nur wenig löslich. Es geht durch Oxydation in die normale Hexylcarbonsäure (Oenanthylsäure (vgl. S. 333) über und stellt daher den normalen Aldehyd der 7. Reihe $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHO$ dar.

Beim Erwärmen des Oenanthols mit trockenem Kaliumcarbonat tritt Polymerisation ein; das polymere Oenanthol schmilzt bei 52—53°, ist leicht löslich in Alkohol und reducirt Silberlösung; es scheint eine aldolähnliche Verbindung zu sein, welche durch Zusammentritt von 4 Mol. Oenanthol entsteht.

Durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder von Chlorzink erleidet das Oenanthol eine Condensation, welche der Bildung des Crotonaldehyds aus Acetaldehyd analog ist. Es entsteht ein ungesättigter Aldehyd $C_{14}H_{26}O$:

$$2C_7H_{14}O = H_2O + C_{14}H_{26}O,$$

daneben ein zweiter ungesättigter Aldehyd $C_{28}H_{50}O$, welcher durch Wasserabspaltung aus 2 Mol. des ersteren hervorgeht:

$$2C_{14}H_{26}O = H_2O + C_{28}H_{50}O.$$

Das Oenanthaldoxim $C_6H_{13} \cdot CH:N \cdot OH$ ist krystallisirbar und schmilzt bei 50°.

Speciellere Charakteristik der Ketone.

Von den Aldehyden unterscheiden sich die Ketone vor Allem scharf durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel[1]. Gegen schwach oxydirende Agentien sind sie verhältnissmässig beständig; sie reduciren daher nicht ammoniakalische Silberlösung. Von Chromsäurelösung und anderen energischer wirkenden Oxydationsmitteln werden sie oxydirt, indem sie in Säuren von niederer Kohlenstoffzahl zerfallen; die Spaltung tritt stets an der Stelle zwischen der Carbonylgruppe und einem der benachbarten Kohlenstoffatome ein; es liefert also z. B.:

das Aceton $CH_3CO \cdot CH_3 \longrightarrow$ Essigsäure $CH_3 \cdot CO_2H$ und Kohlensäure CO_2,

das Diäthylketon $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3 \longrightarrow$ Propionsäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und Essigsäure $CH_3 \cdot CO_2H$.

Sind beiderseits verschiedene Radicale an die Carbonylgruppe gebunden, so besteht hiernach die Möglichkeit einer Oxydation in zwei Richtungen; so kann z. B. das Aethylisobutylketon $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ einerseits in Propionsäure $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und Isobuttersäure $CO_2H \cdot CH(CH_3)_2$, andererseits in Essigsäure $CH_3 \cdot CO_2H$ und Isopropylessigsäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ zerfallen; in der That erhält man diese vier Säuren

[1] Popoff, Ann. **161**, 285. — Hercz, Ann. **186**, 257. — Wagner, Ber. **15**, 1194; **17c**, 315; **18**, 2267; **18c**, 178.

bei der Oxydation. Von der Natur der Alkoholradicale und den Oxydationsbedingungen hängt es ab, welche der beiden möglichen Reactionen die Hauptreaction, welche die Nebenreaction bildet. Aus früheren Beobachtungen glaubte man die Regel ableiten zu dürfen, dass bei der Spaltung die Carbonylgruppe stets mit dem kleineren Alkyl zusammenbleibt; neueren Versuchen zufolge hat sich diese Regel indess nicht als stichhaltig bewiesen. — Sind mit der Carbonylgruppe secundäre Alkylreste verbunden, so können dieselben nach der Abspaltung durch Oxydation natürlich nicht in gleich kohlenstoffreiche Säuren übergehen, sondern liefern Ketone; so zerfällt z. B. das Aethylisopropylketon $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ einerseits in Essigsäure und Isobuttersäure $CO_2H \cdot CH(CH_3)_2$, andererseits aber in Propionsäure $C_2H_5 \cdot CO_2H$ und Aceton $CO(CH_3)_2$.

Mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung lassen sich indessen zuweilen Ketone zu Ketonsäuren von gleicher Kohlenstoffzahl — also ohne eine Spaltung der Kohlenstoffkette — oxydiren[1]. So entsteht z. B. aus dem Pinakolin $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_3$ die Trimethylbrenztraubensäure $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CO_2H$. In der aromatischen Reihe kann die Oxydation in dieser Richtung zuweilen einen fast quantitativen Verlauf annehmen.

Eine Spaltung der Kohlenstoffkette in den Ketonen wird ferner durch die Einwirkung der Salpetersäure[2] bewirkt; es bilden sich, wenn die Carbonylgruppe des Ketons mit einem primären Alkylrest verbunden war, Dinitroparaffine; so entsteht aus Propion $C_2H_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$ das Dinitroäthan $CH_3 \cdot CH(NO_2)_2$, aus Methylpropylketon $CH_3 \cdot CO \cdot C_3H_7$ das Dinitropropan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2)_2$.

Salpetrige Säure[3] erzeugt aus Aceton eine ölige, leicht zersetzliche Verbindung, welche Isonitrosodiacetonnitrat $(CH_3)_2\overset{\overset{O \cdot NO_2}{|}}{C}—\overset{\overset{N \cdot OH}{\|}}{C} \cdot CO \cdot CH_3$ zu sein scheint; mit Salzsäure erwärmt, spaltet sie sich in Aceton, Isonitrosochloraceton und salpetrige Säure:

$$(CH_3)_2\overset{\overset{O \cdot NO_2}{|}}{C}—\overset{\overset{N \cdot OH}{\|}}{C} \cdot CO \cdot CH_3 + HCl = (CH_3)_2CO + HNO_2 + Cl \cdot \overset{\overset{N \cdot OH}{\|}}{C} \cdot CO \cdot CH_3.$$

Durch Einwirkung von Amylnitrit[4] auf Ketone in Gegenwart von Salzsäure oder Natriumäthylat kann man eine Substitution zweier Wasserstoffatome durch die Isonitroso-Gruppe $= N \cdot OH$ bewirken:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + NO \cdot O \cdot C_5H_{11} = CH_3 \cdot CO \cdot CH{:}N \cdot OH + C_5H_{11} \cdot OH;$$

es entstehen die Isonitrosoketone, welche als Oxime von Diketonen aufgefasst werden können und daher erst in dem Kapitel „mehrwerthige Aldehyde und Ketone" näher besprochen werden.

Den Aldehydammoniaken analoge Additionsprodukte des Ammoniaks an Ketone sind nicht beobachtet worden. Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Aceton, welche von Heintz sehr eingehend untersucht worden ist, führt unter Wasserabspaltung zur Bildung mehrerer basischer Verbindungen; sie wird beim Aceton ausführlicher besprochen werden (vgl. S. 415 ff.).

---

[1] Glücksmann, Monatsh. **10**, 770.

[2] Chancel, Compt. rend. **86**, 1405; **94**, 399; **99**, 1053.

[3] Sandmeyer, Ber. **20**, 639.

[4] Claisen, Ber. **20**, 252, 656. — Claisen u. Manasse, Ber. **22**, 526.

Wie die Ketone den Aldehyden überhaupt an Reactionsfähigkeit nachstehen, so mangelt ihnen auch die Neigung zur Polymerisation, welche für die Aldehyde so charakteristisch ist.

Dagegen theilen sie mit den Aldehyden die Fähigkeit zu Condensationsprocessen[1]. Unter dem Einfluss von Alkalien, gebranntem Kalk, gasförmiger Salzsäure, concentrirter Schwefelsäure treten mehrere Molecüle unter Wasserabspaltung mit einander zusammen. Der Verlauf der Condensation entspricht ganz der Bildung des Crotonaldehyds aus Acetaldehyd (vgl. S. 396 u. 407); wie aus den gesättigten Aldehyden sich kohlenstoffreichere ungesättigte Aldehyde bilden, so sind die ersten Condensationsprodukte der gesättigten Ketone ebenfalls ungesättigte Repräsentanten derselben Körperklasse (Näheres vgl. Kap. 17):

$$CO{<}^{CH_3}_{CH_3} + CO{<}^{CH_3}_{CH_3} - H_2O = CO{<}^{CH{=}C{<}^{CH_3}_{CH_3}}_{CH_3} \text{ : Mesityloxyd.}$$

$$CO{<}^{CH_3}_{CH_3} + 2\,CO{<}^{CH_3}_{CH_3} - 2\,H_2O = CO{<}^{CH{=}C{<}^{CH_3}_{CH_3}}_{CH{=}C{<}^{CH_3}_{CH_3}} \text{ : Phoron.}$$

Durch weitergehende Condensation, bei welcher indess die eben erwähnten Verbindungen nicht als Zwischenprodukte anzusehen sind[2], entstehen aromatische Kohlenwasserstoffe, so aus dem Aceton das Mesitylen (vgl. Bd. II):

$$\begin{array}{l} CH_3{-}CO{-}CH_3 + CO{-}CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ + CH_3{-}CO{-}CH_3 \quad CH_3 \end{array} - 3\,H_2O = \begin{array}{c} CH \\ CH_3{-}C{\diagup}\quad{\diagdown}C{-}CH_3 \\ CH \quad CH \\ {\diagdown}C{\diagup} \\ | \\ CH_3 \end{array}.$$

Es verdient bemerkt zu werden, dass nur aus käuflichem Aceton, nicht aus reinem Aceton durch Condensation mit conc. Schwefelsäure Mesitylen erhalten wird[3]. Welche Beimengung des rohen Acetons für die Mesitylenbildung wesentlich ist, ist nicht aufgeklärt.

Bei der Condensation des Acetons durch Salzsäuregas[4] erhält man zunächst chlorhaltige Oele, welche zum grössten Theil aus Salzsäureverbindungen des Mesityloxyds und Phorons bestehen.

Einzelne Ketone.

Von den physikalischen Eigenschaften einer grösseren Reihe von Ketonen sowie der zugehörigen Oxime mögen die beiden folgenden Tabellen ein Bild geben. Die Tabelle Nr. 22 auf S. 412 enthält einfache

---

[1] Vgl. Pinner, Ber. **15**, 586; **16**, 1727. — Claisen, Ann. **180**, 1. — Pawlow, Ann. **188**, 136.

[2] Vgl. Claisen, Ann. **180**, 22.

[3] Bielefeldt, Inaugural-Dissertation. Göttingen 1880.

[4] Vgl. Baeyer, Ann. **140**, 297. — Pinner, Ber. **14**, 1070; **15**, 576.

Tabelle Nr. 22.

Name des Ketons R·CO·R.	Zusammensetzung der mit der CO-Gruppe verbundenen Radicale R.	Schm.-punkt (des Ketons R·CO·R)	Siedepunkt (des Ketons R·CO·R)	Spec. Gew. (des Ketons R·CO·R)	Schmelzpunkt (des Oxims R·C(:N·OH)·R)	Siedepunkt (des Oxims R·C(:N·OH)·R)
Aceton[29]	CH_3-	—	+ 56·3°	0·812 (0°)	+ 59°	135°
Propion[1—8.26.27]	C_2H_5-	—	103°	0·833 (0°)	—	163°
Norm. Butyron[5.8—11.27]	$C_2H_5·CH_2$-	—	144°	0·820(20°)	—	190—195°
Isobutyron[11—13.28]	$(CH_3)_2CH$-	—	124—126°	0·825(17°)	+ 6—8°	181—185°
Norm. Valeron	$C_2H_5·CH_2·CH_2$-	—	—	—	—	—
Isovaleron[5]	$(CH_3)_2CH·CH_2$-	—	181—182°	0·833(20°)	—	—
Norm. Capron[5.14]	C_5H_{11}-	+ 15°	227°	0·826(20°)	—	—
„ Oenanthon[8.15.16.25]	C_6H_{13}-	30°	264°	0·825(30°)	—	—
„ Caprylon[17]	C_7H_{15}-	40°	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
„ Caprinon[18]	C_9H_{19}-	58°	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
„ Lauron[19.25]	$C_{11}H_{23}$-	69°	—	0·804 } beim Schmelzpunkt	+ 39—40°	—
—	—	—	—	—	—	—
„ Myriston[19.20]	$C_{13}H_{27}$-	76°	—	0·801	+ 51°	—
—	—	—	—	—	—	—
„ Palmiton[19.22.25]	$C_{15}H_{31}$-	83°	—	0·800	59°	—
—	—	—	—	—	—	—
„ Stearon[19—21.25]	$C_{17}H_{35}$-	88°	—	0·798	62—63°	—
—	—	—	—	—	—	—
Cerotinon[23.24]	$C_{26}H_{53}$-	92°	—	—	—	—

Citate zu der Tabelle Nr. 22: [1] Morley, Ann. **78**, 187. — [2] Wanklyn, Ann. **140**, 211. — [3] Freund, Ann. **118**, 10. — [4] Popoff, Ann. **161**, 286. — [5] E. Schmidt, Ber. **5**, 597. — [6] Wagner u. Saytzeff, Ann. **179**, 322. — [7] Chancel, Compt. rend. **99**, 1055. — [8] Hamonet, Bull. **50**, 355. — [9] Chancel, Ann. **52**, 296. — [10] Kurtz, Ann. **161**, 205. — [11] V. Meyer u. Warrington, Ber. **20**, 500. — [12] Popoff, Ber. **6**, 1255. — [13] Münch, Ann. **180**, 327. — [14] Lieben u. Janeczek, Ann. **187**, 134. — [15] v. Uslar u. Seekamp, Ann. **108**, 182. — [16] Fittig, Ann. **117**, 81. — [17] Guckelberger, Ann. **69**, 201. — [18] Grimm, Ann. **157**, 270. — [19] Krafft, Ber. **15**, 1711. — [20] Spiegler, Monatsh. **5**, 241. — [21] Heintz, Pogg. **96**, 65. — [22] Maskelyne, J. pr. **65**, 294. — [23] Brücker, J. pr. **57**, 17. — [24] Nafzger, Ann. **224**, 237. — [25] Stanley F. Kipping, Journ. soc. **57**, 532, 980. — [26] Scholl, Ber. **21**, 509. — [27] Gartenmeister, Ztschr. f. physik. Chem. **6**, 530. — [28] Poletaeff, Ber. **24**, 1308. — [29] Vgl. d. spec. Besprechung S. 414 ff.

Citate zu der Tabelle Nr. 23: [1] Frankland u. Duppa, Ann. **138**, 216, 333, 336; **145**, 83. — [2] Popoff, Ann. **145**, 289. — [3] Grimm, Ann. **157**, 252, 258. — [4] Böcking, Ann. **204**, 17. — [5] Schramm, Ber. **16**, 1581. — [6] Janny, Ber. **15**, 2779. — [7] Schorlemmer, Ann. **161**, 263. — [8] Chancel, Compt. rend. **99**, 1055. — [9] Wagner u. Saytzeff, Ann. **179**, 322. — [10] Nägeli, Ber. **16**, 2983. — [11] Münch, Ann. **180**, 327. — [12] Wagner, Ber. **18**, 2267. — [13] Erlenmeyer u. Wanklyn, Ann. **135**, 144. — [14] Wagner, Ber. **18c**, 179. — [15] Schmidt, Ber. **5**, 604. — [16] Grimshaw, Ann. **166**, 169. — [17] Purdie, Journ. Soc. **39**, 467. — [18] Rohn, Ann. **190**, 308. —

Tabelle Nr. 23.

Name des Ketons $CH_3 \cdot CO \cdot R$	Zusammensetzung des mit der Gruppe $CH_3 \cdot CO$- verbundenen Radicals R	Schmelzpunkt (des Ketons $CH_3 \cdot CO \cdot R$)	Siedepunkt (des Ketons $CH_3 \cdot CO \cdot R$)	Spec. Gew. (des Ketons $CH_3 \cdot CO \cdot R$)	Schmelzpunkt (des Oxims $CH_3 \cdot C(: N \cdot OH) \cdot R$)	Siedepunkt (des Oxims $CH_3 \cdot C(: N \cdot OH) \cdot R$)
Methyl-äthyl-keton[1] [6.26.28]	C_2H_5-	—	+ 78°	0·816 (20°)	—	+ 152—153°
„ -propyl-keton[1.3.7—9.26.28]	$C_2H_5 \cdot CH_2$-	—	102°	0·808 (20°)	—	—
„ -isopropyl-keton[1.10.11.19]	$(CH_3)_2CH$-	—	94—96°	0·815 (15°)	—	157—158°
„ -n-butyl-keton[7.12.13.28]	$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2$-	—	127—128°	0·830 (0°)	—	—
„ -i-butyl-keton[1.14]	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2$-	—	116°	0·819 (0°)	—	—
„ -t-butyl-keton[29]	$(CH_3)_3C$-	—	106°	0·826 (0°)	+ 74—75°	—
„ -n-amyl-keton[7.15.19]	$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$-	—	155—156°	0·813 (20°)	—	—
„ -i-amyl-keton[14.16—18]	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$-	—	144—145°	0·817 (17°)	—	—
„ -n-hexyl-keton[19 - 23]	C_6H_{13}-	—	171°	0·835 (0°)	—	214°
—	—	—	—	—	—	—
„ -n-octyl-keton[24.25]	C_8H_{17}-	+ 3·5°	211°	0·825 (20°)	—	—
„ -n-nonyl-keton[27]	C_9H_{19}-	+ 15°	224°	0·827 (20°)	+ 42°	—
„ -n-decyl-keton[25]	$C_{10}H_{21}$-	21°	246—247°	—	—	—
„ -n-undecyl-keton[25]	$C_{11}H_{23}$-	28°	192°	0·823	—	—
„ -n-dodecyl-keton[25]	$C_{12}H_{25}$-	33—34°	205—206°	—	—	—
„ -n-tridecyl-keton[25]	$C_{13}H_{27}$-	39°	219°	0·818	—	—
„ -n-tetradecyl-keton[25]	$C_{14}H_{29}$-	43°	230—231°	—	—	—
„ -n-pentadecyl-keton[25]	$C_{15}H_{31}$-	48°	242°	0·814	—	—
„ -n-hexadecyl-keton[25]	$C_{16}H_{33}$-	51—52°	251—252°	—	—	—
„ -n-heptadecyl-keton[25]	$C_{17}H_{35}$-	55·5°	262—263°	0·811	—	—

Siedepunkte von n-undecyl- bis n-heptadecyl-keton: bei 100 mm Druck; Spec. Gew. derselben: beim Schmelzpunkt.

[19] Béhal, Ann. ch. [6] **15**, 267, 408. — [20] Béhal, Bull. **47**, 33. — [21] Béhal, Bull. **47**, 164. — [22] Staedeler, J. pr. **72**, 247. — [23] Scholl, Ber. **21**, 509. — [24] Jourdan, Ann. **200**, 106. — [25] Krafft, Ber. **12**, 1664, 1668; **15**, 1687, 1711. — [26] Vladesco, Bull. [3] **3**, 510; **5**, 142. — [27] Vgl. S. 419. — [28] Gartenmeister, Ztschr. f. physik. Chem. **6**, 530. — [29] Pinakolin, vgl. d. Citate S. 419.

Ketone, in deren Molecül also die Carbonylgruppe zwei gleiche Alkylreste verknüpft, die Tabelle Nr. 23 auf S. 413 solche gemischten Ketone, deren einer Alkylrest stets die Methylgruppe ist.

Das **Aceton** (Dimethylketon, Dimethylketal, Methylacetyl, Ketopropan) $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ — der Prototyp der Ketone — ist schon in früher Zeit als Destillationsprodukt von essigsauren Salzen beobachtet worden[1]; seine Zusammensetzung wurde indess erst 1832 von Liebig[2] und von Dumas[3] ermittelt. Das Aceton bildet sich sehr häufig bei der trockenen Destillation organischer Stoffe, in reichlicher Menge ist es neben Homologen[4]) unter den Destillationsprodukten des Holzes enthalten[5] (vgl. S. 169). Man findet es in geringer Menge im Destillat von normalem Harn[6]; in grösserer Menge tritt es bei pathologischen Zuständen — so im Harn von Fieberkranken und Diabetikern[7] — auf (Acetonurie); es scheint im Harn nicht als solches vorzukommen, sondern durch Zersetzung von Acetessigsäure $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ zu entstehen.

Das Aceton ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Seine physikalischen Constanten s. in der Tabelle Nr. 22 auf S. 412. Es mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser; wie Alkohol, kann es aus seiner wässrigen Lösung durch Pottasche abgeschieden und so — auch in kleinen Mengen — isolirt werden. Für viele organische Verbindungen besitzt das Aceton ein Lösungsvermögen und wird daher zuweilen im Laboratorium als Krystallisationsmittel benutzt.

Im Grossen gewinnt man das Aceton theils aus dem rohen Holzgeist, theils durch trockene Destillation von holzessigsaurem Kalk. Reines Aceton erhält man durch Zerlegung seiner Natriumbisulfitverbindung mittelst Sodalösung. Das Aceton findet Verwendung zur Darstellung von Chloroform, Jodoform, Sulfonal, ferner zur Herstellung des Denaturirungsmittels für Spiritus (das Gesetz schreibt für den anzuwendenden Holzgeist [vgl. S. 179] einen Acetongehalt vor, welchen der rohe Holzgeist in der Regel nicht erreicht; man setzt ihm daher noch Aceton zu).

Mit Jod in alkalischer Lösung behandelt, liefert das Aceton Jodoform (vgl. S. 170); man kann sich dieser Reaction zum Nachweis und zur quantitativen

[1] Historisches vgl. bei Fittig, Ann. **110**, 23. [2] Ann. **1**, 225.
[3] Ann. ch. [2] **49**, 208. [4] Vladesco, Bull. [3] **3**, 510.
[5] Völckel, Ann. **80**, 310.
[6] vgl. Legal, Ber. **17c**, 503. — E. Salkowsky u. Taniguti, Ztschr. f. physiol. Chem. **14**, 476.
[7] vgl. Markownikoff, Ann. **182**, 362. — v. Jaksch, Ber. **15**, 2628; **18c**, 195. — Le Nobel, Ber. **17c**, 504.

Bestimmung des Acetons bedienen, muss sich aber gegenwärtig halten, dass auch viele andere Verbindungen unter den gleichen Bedingungen Jodoform liefern (vgl. S. 159). Näheres über diese und andere Methoden zum Nachweis des Acetons s. in der Originalliteratur[1].

Derivate des Acetons. Natriumacetonat[2] ($CH_3 \cdot C(ONa):CH_2$?) erhält man als weissen, zersetzlichen Niederschlag, wenn man Natrium auf eine Lösung von Aceton in wasserfreiem Aether wirken lässt; es regenerirt, mit verdünnter Salzsäure behandelt, Aceton. Acetonkali[3], $KOH + C_3H_6O$, — ein weisses, sehr hygroskopisches und leicht Aceton verlierendes Pulver, — wird durch kurzes Erhitzen von Aceton mit festem Aetzkali erhalten. — Das Acetonnatriumbisulfit[4], $(CH_3)_2C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown SO_3Na\end{matrix}$, bildet sich unter Erwärmung beim Zusammenbringen von Aceton mit concentrirter Natriumbisulfitlösung; es stellt perlmutterglänzende, in Wasser leicht lösliche Blättchen dar.

Eine lockere Verbindung von Aceton mit freier schwefliger Säure, $C_3H_6O + SO_2$, bildet sich beim Einleiten von Schwefeldioxyd in Aceton; sie stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·09 bei 8° dar, welche sich mit Wasser erst beim heftigen Schütteln mischt. Bei der Vergasung zerfällt sie unter sehr starker Wärmeabsorption; die Dämpfe lassen sich leicht wieder zur ursprünglichen Doppelverbindung condensiren; die Verbindung ist daher als Mittel zur Kälteerzeugung vorgeschlagen[5].

Das Acetoxim[6], $(CH_3)_2C{=}N{-}OH$ (vgl. Tabelle Nr. 22 auf S. 412), bildet farblose, durchscheinende Prismen von schwachem, an Chloral erinnernden Geruch; es ist äusserst leicht flüchtig, so dass es schon beim Stehen an der Luft rasch verdunstet; in Wasser, Alkohol, Aether und Petroleumäther löst es sich leicht. Sein Chlorhydrat, $C_3H_7NO.HCl$ (vgl. S. 391), schmilzt bei 98—101°. Unter seinen Abkömmlingen ist besonders charakteristisch der durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ auf die wässrige Lösung des Acetoxims in Gegenwart von Natronlauge leicht erhältliche Benzolsulfosäureester, welcher in prächtigen Nadeln krystallisirt, bei 52—53° zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmilzt, die dann bei 128° mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt wird.

Ammoniakderivate des Acetons[7]: Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Aceton erzeugt unter Zusammentritt mehrerer Molecüle

---

[1] LE NOBEL, PENZOLDT, Ztschr. f. analyt. Chem. **24**, 147. — v. JAKSCH, Ber. **18c**, 195. — CHAUTARD, Bull. **45**, 83. — CLAISEN, Ann. **223**, 143.

[2] FREER, J. pr. [2] **42**, 470. [3] VAUBEL, J. pr. [2] **43**, 599.

[4] LIMPRICHT, Ann. **93**, 238. [5] BÖSSNECK, D.R.Pat. 47093; Ber. **22c**, 303.

[6] V. MEYER u. JANNY, Ber. **15**, 1324. — JANNY, Ber. **16**, 170. — V. MEYER u. WEGE, Ann. **264**, 121. — DODGE, Ann. **264**, 185.

[7] SOKOLOFF u. LATSCHINOFF, Ber. **7**, 1384. — HEINTZ, Ann. **174**, 133; **175**, 252, 382; **178**, 305, 326; **181**, 70; **183**, 276, 283, 290, 317; **185**, 1; **187**, 233, 250; **189**, 214, 231; **191**, 122; **192**, 339; **198**, 42, 87; **201**, 90, 102; **203**, 336, 349. — ANTRICK, Ann. **227**, 365. — E. FISCHER, Ber. **16**, 649, 1604; **17**, 1788. — CANZONERI u. SPICA, Ber. **18c**, 51, 331. — RUHEMANN u. CARNEGIE, Journ. Soc. **53**, 424.

und Abspaltung von Wasser basische Verbindungen. Sie verläuft im Wesentlichen nach den Gleichungen:

$$2C_3H_6O + NH_3 = H_2O + C_6H_{13}NO \text{ : Diacetonamin.}$$
$$3C_3H_6O + NH_3 = 2H_2O + C_9H_{17}NO\text{: Triacetonamin.}$$

Bei kürzerer Dauer der Einwirkung und bei Anwendung niederer Temperatur entsteht vorzugsweise das Diacetonamin. In sehr geringer Menge werden ferner zwei weitere Basen nach den folgenden Gleichungen gebildet:

$$3C_3H_6O + NH_3 = 3H_2O + C_9H_{15}N \text{ : Dehydrotriacetonamin.}$$
$$3C_3H_6O + 2NH_3 = 2H_2O + C_9H_{20}N_2O\text{ : Triacetondiamin.}$$

Diacetonamin $C_6H_{13}NO$ ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem ammoniakalischem Geruch und stark alkalischer Reaction; es ist leichter als Wasser, damit nicht in allen Verhältnissen mischbar und kann selbst im Vacuum nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Es ist eine einsäurige Basis; das Chlorhydrat $C_6H_{13}NO.HCl$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen prismatischen Krystallen.

Triacetonamin $C_9H_{17}NO$ krystallisirt aus wasserfreiem Aether in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 34·6°, aus wasserhaltigem Aether mit 1 Mol. Wasser in grossen quadratischen Tafeln, welche bei 58° schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und zeigt beim Erwärmen einen an Campher erinnernden Geruch; seine wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Das Chlorhydrat $C_9H_{17}NO.HCl$ krystallisirt aus Alkohol in dünnen Prismen.

Die Constitution dieser beiden Basen wird durch die Formeln:

```
          NH2                                   CO
 CH3\     |                                   /    \
     >C—CH2·CO·CH3        und              CH2      CH2
 CH3/                                       |        |
                                         (CH3)2C    C(CH3)2
                                                \  /
                                                 NH
    Diacetonamin                           Triacetonamin
```

ausgedrückt, mit welcher sich ihr chemisches Verhalten gut vereinigen lässt. Das Diacetonamin erweist sich durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure als ein primäres Amin; denn es wird die Amidgruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt, und es entsteht ein Alkohol — der Diacetonalkohol $(CH_3)_2C\overset{OH}{\diagup}\!\!—CH_2·CO·CH_3$, welcher seine Hydroxylgruppe tertiär gebunden enthält und daher sehr leicht Wasser abspaltet, um in Mesityloxyd überzugehen:

$$(CH_3)_2C\overset{OH}{\diagup}\!\!—CH_2·CO·CH_3—H_2O = (CH_3)_2C{=}CH·CO·CH_3.$$

Andererseits zeigt das Diacetonamin auch die Eigenschaften eines Ketons; es fixirt bei der Reduction zwei Wasserstoffatome und wird in den entsprechenden secundären Alkohol, das Diacetonalkamin $(CH_3)_2C\overset{NH_2}{\diagup}\!\!—CH_2—CH\overset{OH}{\diagup}\!\!—CH_3$, verwandelt. Bei der Oxydation des Diacetonamins findet eine Spaltung zwischen der Carbonylgruppe und einem der benachbarten Kohlenstoffatome statt, nach der obigen Formel ist die Möglichkeit für die Bildung von zwei verschiedenen Amidosäuren:

$$(CH_3)_2C\overset{NH_2}{\diagup}\!\!—CO_2H \qquad \text{und} \qquad (CH_3)_2C\overset{NH_2}{\diagup}\!\!—CH_2·CO_2H$$

α-Amidoisobuttersäure und β-Amidoisovaleriansäure

gegeben, welche in der That als Oxydationsprodukte erhalten werden.

Das Triacetonamin enthält nach obiger Formel einen ringförmigen Complex von 5 Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom; es gehört in die Gruppe des Piperidins und Pyridins (s. Bd. II). Es ist eine secundäre Basis und liefert daher bei der Einwirkung von salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung; das Nitroso-triacetonamin (nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 72—73°) verliert beim Erwärmen mit Alkalilaugen seinen Stickstoff und liefert Phoron:

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ HC\,H & & H\,CH \\ | & & | \\ (CH_3)_2C & & C(CH_3)_2 \\ & N & \\ & | & \\ & NO & \end{array} = N_2 + H_2O + \begin{array}{ccc} & CO & \\ HC & & CH \\ \| & & \| \\ (CH_3)_2C & & C(CH_3)_2. \end{array}$$

— Bei dieser Reaction geht der ringförmige Complex durch Eliminirung des Stickstoffatoms in eine offene Kette über. Eine Oeffnung des Ringes an anderer Stelle findet bei der Oxydation des Triacetonamins statt, indem die Carbonylgruppe von einem der benachbarten Kohlenstoffatome losgelöst wird:

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ H_2C & & CH_2 \\ & & | \\ (CH_3)_2C & & C(CH_3)_2 \\ & NH & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} & & CO_2H \\ & & | \\ CO_2H & & CH_2 \\ | & & | \\ (CH_3)_2C & & C(CH_3)_2 \\ & NH & \end{array};$$

das Oxydationsprodukt des Triacetonamins ist als Imido-isobutter-isovaleriansäure zu bezeichnen. — Bei der Reduction des Triacetonamins bietet ebenfalls die Carbonylgruppe den Angriffspunkt; sie nimmt zwei Wasserstoffatome auf, und es entsteht das Triacetonalkamin, welches seinerseits durch Wasserabspaltung in eine sauerstofffreie Basis verwandelt werden kann:

$$\begin{array}{ccc} & CH(OH) & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ (CH_3)_2C & & C(CH_3)_2 \\ & NH & \end{array} - H_2O = \begin{array}{ccc} & CH & \\ H_2C & & CH \\ | & & | \\ (CH_3)_2C & & C(CH_3)_2 \\ & NH & \end{array}.$$

Triacetonalkamin. Triacetonin.

Triacetonalkamin (Schmelzpunkt 128·5°) und Triacetonin (ein bei 146—147° siedendes Oel von coniinähnlichem Geruch und toxischen Eigenschaften) entsprechen in ihrem Verhalten vollkommen einer Reihe anderer als Pyridinabkömmlinge erkannter Verbindungen, wodurch die Structurformel der Triacetonamins erhöhte Berechtigung erhält.

Diacetonamin ist durch Erhitzen mit Aceton in Triacetonamin überführbar:

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ H_2C & & CH_3 \\ | & & \\ (CH_3)_2C & & \\ & NH_2 & \end{array} + CO(CH_3)_2 = H_2O + \begin{array}{ccc} & CO & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ (CH_3)_2C & & C(CH_3)_2. \\ & NH & \end{array}$$

Ebenso wie das Aceton wirken Aldehyde, wodurch die Darstellung einer Reihe von dem Triacetonamin analog constituirten Basen ermöglicht wird. So entsteht z. B. durch Einwirkung von Acetaldehyd:

$$\begin{array}{c}CO\\ CH_2 \quad CH_3\\ | \\ (CH_3)_2C \\ \diagdown NH_2\end{array} + COH\cdot CH_3 = H_2O + \begin{array}{c}CO\\ H_2C \quad CH_2\\ | \quad\quad | \\ (CH_3)_2C \quad CH(CH_3)\\ \diagdown NH \diagup\end{array}$$

das sogenannte Vinyldiacetonamin.

Durch Einwirkung von Methylamin, Dimethylamin, Aethylamin auf Aceton sind Alkylderivate des Diacetonamins erhalten worden[1].

Acetonchloroform[2]: Fügt man zu einem Gemisch von Aceton und Chloroform gepulvertes Aetzkali in kleinen Portionen, so bilden sich zwei Verbindungen durch Addition von gleichmolecularen Mengen Aceton und Chloroform, flüssiges und festes Acetonchloroform. Ersteres besitzt vielleicht die Constitution $(CH_3)_2C\begin{matrix}\diagup OCl\\ \diagdown CHCl_2\end{matrix}$, letzteres ist als Oxyisobuttersäuretrichlorid $(CH_3)_2C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CCl_3\end{matrix}$ aufzufassen; denn es liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 180° Oxyisobuttersäure:

$$(CH_3)_2C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CCl_3\end{matrix} + 2H_2O = (CH_3)_2C\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown CO\cdot OH\end{matrix} + 3HCl.$$

Das flüssige Acetonchloroform geht an feuchter Luft in das feste über. Festes Acetonchloroform ist eine campherähnliche, leicht sublimirende Substanz, welche in Wasser unlöslich ist, bei 96° schmilzt, bei 167° siedet und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. Aus wässrigem Alkohol und Aether krystallisirt es mit $^1/_2$ Mol. Wasser in Krystallen vom Schmelpunkt 80—81°.

Acetonphosphorverbindungen[3]: In Gegenwart von Aluminiumchlorid reagirt Phosphortrichlorid auf Aceton stürmisch unter Salzsäureentwickelung:

$$2C_3H_6O + PCl_3 = 2HCl + C_6H_{10}O_2PCl.$$

Es entsteht das Diacetonphosphorchlorür $C_6H_{10}O_2PCl$, eine farblose, krystallinische, an der Luft veränderliche Substanz, welche bei 35—36° schmilzt und bei 235° siedet. Mit Brom vereinigt es sich zu dem Diacetonphosphorchlorobromid $C_6H_{10}O_2PClBr_2$ (Schmelzpunkt 142°), welches von Wasser glatt in Mesityloxyd, Phosphorsäure, Chlor- und Bromwasserstoff zersetzt wird. Man giebt daher dem Chlorid die Formel $\begin{array}{l}(CH_3)_2C\text{—}O\\ \quad\quad\ |\quad\ \ |\\ CH_3\cdot CO\cdot CH\text{—}PCl\end{array}$, dem Chlorobromid die Formel $\begin{array}{l}(CH_3)_2C\text{—}O\cdot PClBr\\ \quad\quad\ |\\ CH_3\cdot CO\cdot CHBr\end{array}$, wodurch die letzterwähnte Zersetzung leicht verständlich wird:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C\text{—}O\cdot PClBr\\ \quad\quad\ |\\ CH_3\cdot CO\cdot CHBr\end{array} + 3H_2O = \begin{array}{l}(CH_3)_2C\\ \quad\quad\ \|\\ CH_3\cdot CO\cdot CH\end{array} + PO(OH)_3 + 2HBr + HCl.$$

Aus dem Chlorür bildet sich durch Zersetzung mit Wasser die Diacetonphosphinsäure (Schmelzpunkt 63°), eine starke zweibasische Säure:

---

[1] Götschmann, Ann. **197**, 27. — Eppinger, Ann. **204**, 50.

[2] Willgerodt, Ber. **14**, 2451; **15**, 2305, 2308; **16**, 1505. — Willgerodt u. Genieser, J. pr. [2] **37**, 361. — Willgerodt u. Dürr, J. pr. [2] **39**, 283. — Willgerodt u. Schiff, J. pr. [2] **41**, 515.

[3] Michaelis, Ber. **17**, 1273; **18**, 898.

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C - - O \\ \quad\;\; | \\ CH_3\cdot CO\cdot CH-PCl\end{array} + 2H_2O = HCl + \begin{array}{l}\quad (CH_3)_2CH \\ \qquad\;\; | \\ CH_3\cdot CO\cdot CH-PO(OH)_2\end{array};$$

in Uebereinstimmung mit dieser Auffassung liefert die Säure bei der Einwirkung von Hydroxylamin ein Oxim $\begin{array}{l}\qquad\qquad (CH_3)_2CH \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH\cdot PO(OH)_2\end{array}$ (Schmelzpunkt 169—170°).

Unter den Homologen des Acetons sei das normale **Methylnonylketon**[1] $CH_3\cdot CO\cdot C_9H_{19}$ (Eigenschaften vgl. Tabelle Nr. 23 auf S. 413) wegen seines Vorkommens in der Natur besonders hervorgehoben. Es bildet einen Hauptbestandtheil des ätherischen Oeles der Gartenraute (Rautenöl, Oleum rutae). Sein Geruch ist apfelsinenartig. Seine Constitution ergiebt sich einerseits daraus, dass es bei der Oxydation normale Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$ (vgl. S. 333—334) liefert, andererseits aus synthetischen Bildungsweisen; es kann sowohl durch Destillation eines Gemisches von essigsaurem und caprinsaurem Calcium, wie auch durch Spaltung des normalen Octylacetessigesters gewonnen werden.

Unter der Bezeichnung **Pinakoline** fasst man eine besondere Gruppe von Ketonen zusammen, deren charakteristisches Merkmal darin besteht, dass ihre Carbonylgruppe einerseits an ein tertiäres Alkylradical gebunden ist. Sie entstehen in einer sehr merkwürdigen, unter totaler Atomverschiebung verlaufenden Reaction aus den Pinakonen, jenen zweiwerthigen Alkoholen, welche als Nebenprodukte bei der Reduction der Ketone auftreten (vgl. S. 387):

$$2(CH_3)_2CO + 2H = (CH_3)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)_2.$$

Erwärmt man die Pinakone mit verdünnten Säuren, so spalten sie 1 Mol. Wasser ab, um in Pinakoline überzugehen:

$$\begin{array}{l}CH_3 \\ CH_3\end{array}\!\!>C(OH)-C(OH)<\!\!\begin{array}{l}CH_3 \\ CH_3\end{array} - H_2O = CH_3-CO-C\!\!\begin{array}{l}\diagup CH_3 \\ -CH_3 \\ \diagdown CH_3\end{array}$$

— eine Reaction, welche die Wanderung einer Methylgruppe von einem Kohlenstoffatom zum anderen erfordert.

Das einfachste Pinakolin[2] $CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$, dessen Entstehung aus Aceton durch die obigen Gleichungen erläutert wird, wäre hiernach rationell als Methyl-tertiärbutyl-Keton zu bezeichnen (unter dieser Bezeichnung vgl. seine Constanten in der Tabelle Nr. 23 auf S. 413). Es besitzt einen pfeffermünzähnlichen Geruch. Seine Constitution ergiebt sich aus dem Verhalten bei der Oxydation, durch welche es in Trimethylessigsäure $(CH_3)_3C\cdot CO_2H$ (vgl. S. 331) übergeht, und andererseits aus seiner Synthese durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Trimethylacetylchlorid $(CH_3)_3\cdot COCl$ (vgl. S. 385).

[1] Williams, Ann. **107**, 314. — Hallwachs, Ann. **113**, 107. — Harbordt, Ann. **123**, 293. — Gorup-Besanez u. Grimm, Ann. **157**, 275. — Guthzeit, Ann. **204**, 4. — Giesecke, Ztschr. Chem. **1870**, 428. — Spiegler, Monatsh. **5**, 241.

[2] Fittig, Ann. **114**, 54. — Butlerow, Ann. **174**, 125. — Barbaglia u. Gucci, Ber. **13**, 1572. — Janny, Ber. **15**, 2780. — Glücksmann, Monatsh. **10**, 770.

Thioaldehyde, Thioketone und ihre Derivate.

Von den sauerstofthaltigen Aldehyden und Ketonen kann man leicht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Salzsäure zu entsprechend zusammengesetzten Schwefelverbindungen gelangen. Doch besteht diese Reaction in der Regel nicht in einem einfachen Austausch des Sauerstoffatoms gegen Schwefel, sondern führt zu polymeren Thioaldehyden und Thioketonen — meist trimolecularen Modificationen —, in welchen die Schwefelatome in sulfidartiger Bindung anzunehmen sind, z. B.:

$$CH_3\cdot CH\left\langle\begin{array}{l} S-CH\cdot CH_3 \\ \\ S-CH\cdot CH_3 \end{array}\right\rangle S\ .$$

Dementsprechend können diese trimolecularen Thioaldehyde und Thioketone durch Kaliumpermanganat zu Trisulfonen oxydirt werden:

$$CH_3\cdot CH\left\langle\begin{array}{l} SO_2-CH\cdot CH_3 \\ \\ SO_2-CH\cdot CH_3 \end{array}\right\rangle SO_2.$$

Die den Trithioaldehyden entsprechenden Trisulfone enthalten an den zwischen je zwei negativen Sulfongruppen befindlichen Kohlenstoffatomen noch Wasserstoffatome, welch' letztere dadurch die Fähigkeit erlangen, gegen Metallatome ausgetauscht zu werden (vgl. Malonsäureester und Acetessigester, S. 308). Solche Trisulfone sind infolgedessen Säuren und lösen sich leicht in Alkalien. Lässt man auf ihre alkoholisch-alkalische Lösung Halogenalkyle einwirken, so können die Wasserstoffatome gegen Alkylreste ausgetauscht werden, z. B.

$$CH_3\cdot CNa\left\langle\begin{array}{l} SO_2-CNa\cdot CH_3 \\ \\ SO_2-CNa\cdot CH_3 \end{array}\right\rangle SO_2 + 3\,CH_3J = 3\,NaJ + (CH_3)_2C\left\langle\begin{array}{l} SO_2-C(CH_3)_2 \\ \\ SO_2-C(CH_3)_2 \end{array}\right\rangle SO_2,$$

und man gelangt zu Verbindungen, welche identisch sind mit den den Trithioketonen entsprechenden Trisulfonen.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf wässrige Aldehydlösungen besteht nach BAUMANN[1] zunächst darin, dass durch Addition:

$$R\cdot CHO + H_2S = R\cdot CH\left\langle\begin{array}{l} OH \\ SH \end{array}\right.$$

eine Verbindung entsteht, welche sehr leicht weiter verändert wird, indem mehrere Molecüle unter Wasserabspaltung mit einander oder mit Aldehydmolecülen sich vereinigen. So entsteht eine Reihe von Körpern, welche SH-Gruppen enthalten und sich mercaptanähnlich verhalten; in reinem Zustande konnte man diese leicht veränderlichen Mercaptane bisher nicht abscheiden, wohl aber ihre Existenz durch Ueberführung in beständigere Umwandlungsprodukte darthun. In der Flüssigkeit z. B., welche durch Sättigen von neutraler Formaldehydlösung mit Schwefelwasserstoff ge-

[1] Ber. **23**, 62, 1869. Vgl. ferner BAUMANN u. FROMM, Ber. **24**, 1421.

wonnen wird, kann man die Gegenwart des Methylenmercaptans $CH_2(SH)_2$ erweisen, indem man dasselbe durch die Reactionen:

$$CH_2(SK)_2 + 2CH_3J = 2KJ + CH_2(S\cdot CH_3)_2,$$
$$CH_2(S\cdot CH_3)_2 + 4O = CH_2(SO_2\cdot CH_3)_2$$

in das krystallisirbare Methylendimethylsulfon $CH_2(SO_2\cdot CH_3)_2$ verwandelt; die Gegenwart des Thiodimethylenmercaptans $S(CH_2\cdot SH)_2$ kann in analoger Weise durch Ueberführung in das Trisulfon $SO_2(CH_2\cdot SO_2\cdot CH_3)_2$ nachgewiesen werden; ein Dithiotrimethylenmercaptan $CH_2(S\cdot CH_2\cdot SH)_2$ giebt sich dadurch zu erkennen, dass man nach Oxydation mit Jod sein Disulfid $CH_2\left<\begin{matrix}S-CH_2-S\\ |\\ S-CH_2-S\end{matrix}\right.$ (Trimethylentetrasulfid) isoliren kann. Aus diesen unmittelbaren mercaptanartigen Einwirkungsprodukten des Schwefelwasserstoffs bilden sich die polymeren Thioaldehyde unter dem Einfluss der conc. Salzsäure durch weitere Abspaltung von Wasser oder Schwefelwasserstoff; aus dem Dithiotrimethylenmercaptan kann z. B. durch Schwefelwasserstoffaustritt der trimoleculare Thioformaldehyd entstehen:

$$CH_2\left<\begin{matrix}S-CH_2-SH\\ S-CH_2-SH\end{matrix}\right. - H_2S = CH_2\left<\begin{matrix}S-CH_2\\ S-CH_2\end{matrix}\right>S.$$

Dass die monomolecularen Thioaldehyde sich leicht polymerisiren, erscheint nicht auffällig, da ja die gleiche Neigung auch die entsprechenden Sauerstoffverbindungen auszeichnet. Merkwürdig aber ist es, dass auch die Thioketone ein so starkes Polymerisationsbestreben zeigen, welches ja den sauerstoffhaltigen Ketonen ganz abgeht. Es ist bisher nicht möglich gewesen, die monomolecularen Thioketone der Fettreihe rein abzuscheiden; das einfachste Thioketon, welches man in einigermassen reinem Zustande gewinnen konnte, ist das Thiobenzophenon[1] $C_6H_5\cdot CS\cdot C_6H_5$ (näheres darüber vgl. Bd. II.).

Ein erhöhtes Interesse gewinnen die Trithioaldehyde durch eigenthümliche Isomerie-Erscheinungen, welche — schon früher beobachtet — neuerdings durch Baumann u. Fromm[2] vollständig aufgeklärt sind. Es entstehen nämlich bei der oben besprochenen Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Salzsäure aus allen Aldehyden mit Ausnahme des Formaldehyds je zwei isomere Trithioaldehyde — ein höher schmelzender und ein niedriger schmelzender — in wechselnden Mengenverhältnissen. Die niedriger schmelzende α-Modification bildet sich reichlicher, wenn der Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von wenig Salzsäure und bei niederer Temperatur zur Einwirkung gelangt. Die höher schmelzende β-Modification entsteht am reichlichsten bei Gegenwart von viel Salzsäure; sie stellt die stabilere Verbindung dar, denn die α-Modification wird durch Jod (und andere Umlagerung bewirkende Stoffe) in die β-Modification verwandelt. Die gleichzeitige Bildung der beiden isomeren Verbindungen, die Umwandelbarkeit der einen in die andere, besonders aber ihr durchaus übereinstimmendes chemisches Verhalten sprechen dafür, dass ihre Isomerie nicht durch verschiedenartige

[1] Vgl. Bergreen, Ber. 21, 840. [2] Ber. 24, 1419 ff.

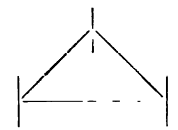
Structur zu erklären ist, sondern dass sie Beispiele stereoisomerer Körper darstellen.

In der That lässt sich, wenn man über die räumliche Configuration des in den Trithioaldehyden und Trithioketonen anzunehmenden sechsgliedrigen Complexes:

```
       V
    S—C
  /     \
>C       S
  \     /
    S—C
       Λ
```

nachdenkt, leicht ableiten, dass alle Trithioaldehyde mit Ausnahme der Trithioformaldehyds in zwei isomeren Formen vorkommen können, dass dagegen für den Trithioformaldehyd sowohl wie für das Trithioaceton (und andere von einfachen Ketonen sich ableitende Trithioketone) die Möglichkeit stereoisomerer Modificationen nicht besteht.

Denkt man sich die Centren der drei Kohlenstoffatome und der drei Schwefelatome in einer Ebene gelagert, so werden offenbar, wie sich leicht unter Zuhülfenahme von Tetraëder-Modellen erkennen lässt, von den sechs noch freien Kohlenstoffvalenzen drei von dieser Ebene aus nach oben und drei nach unten gerichtet sein. Man kann dies durch das Schema:

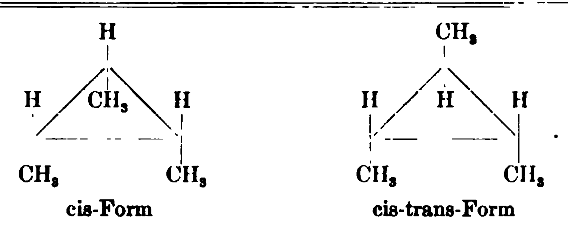


veranschaulichen; die Ecken des Dreiecks bedeuten die drei Kohlenstoffatome, die Seiten entsprechen den Schwefelatomen, welche die Bindung je zweier Kohlenstoffatome vermitteln; die von jeder Ecke nach oben und unten gerichteten Striche stellen die beiden Valenzen dar, die an jedem Kohlenstoffatom noch verfügbar sind. Wenn nun diese Valenzen sämmtlich durch gleichartige Substituenten beansprucht sind, wie beim Trithioformaldehyd und Trithioaceton:

```
          CH2                               C(CH3)2
         /   \                              /     \
        S     S                            S       S
       /       \                          /         \
     CH2———S———CH2               (CH3)2C————S————C(CH3)2 ,
```

Trithioformaldehyd — Trithioaceton

so ist offenbar ein Grund zur Isomerie nicht vorhanden. Wenn aber, wie beim Trithioacetaldehyd, an jedem Kohlenstoffatom je zwei von einander verschiedene Substituenten sich befinden, so erscheinen auch zwei verschiedene Configurationen möglich, je nachdem sich die drei gleichartigen Substituenten auf derselben Seite oder zu beiden Seiten der Ebene befinden:



cis-Form cis-trans-Form

Man wird diese beiden Modificationen zweckmässig als cis-Form und cis-trans-Form unterscheiden, — d. h. mit denselben Bezeichnungen belegen, welche man für die bei doppelter Kohlenstoffbindung auftretenden stereochemischen Isomeriefälle verwendet (vgl. S. 86), die ja in ganz analogen Verhältnissen begründet sind. Bei der cis-trans-Form befinden sich die einander abstossenden gleichartigen Substituenten möglichst fern von einander; sie ist daher höchst wahrscheinlich in den stabileren β-Modificationen anzunehmen, wofür auch andere Gründe[1] angeführt werden können.

Die Nützlichkeit stereochemischer Erwägungen hat sich in der Gruppe der Thioaldehyde besonders bewährt — nicht nur dadurch, dass sie zu einem Verständniss jener interessanten Isomerie-Erscheinungen geführt hat. Mit ihrer Hülfe ist man auf Fehler in den früheren Beobachtungen auf diesem Gebiet aufmerksam geworden. Es waren nämlich d r e i isomere Trithioacetaldehyde beschrieben, während die oben entwickelte Theorie nur zwei Isomere als möglich erscheinen lässt. BAUMANN u. FROMM konnten nun in der That durch eine Wiederholung der bez. Versuche die früheren Angaben als irrthümlich erweisen und zeigen, dass es — in Uebereinstimmung mit der Theorie — nur z w e i isomere Trithioacetaldehyde giebt.

Den t r i m o l e c u l a r e n **Thioformaldehyd**[2] — T h i o p a r a f o r m a l d e h y d, T r i t h i o f o r m a l d e h y d, T r i t h i o m e t h y l e n $C_3H_6S_3 = (CH_2S)_3$ (Constitutionsformel s. S. 422) — erhält man am besten durch Sättigen einer Mischung von 1 Vol. käuflicher Formaldehydlösung und 2 bis 3 Vol. conc. Salzsäure mit Schwefelwasserstoff. Er bildet sich ferner bei der Reduction von Schwefelkohlenstoff, von Rhodanwasserstoffsäure oder von Senfölen (wie $C_3H_5 \cdot N:CS$) mit nascirendem Wasserstoff und durch Umsetzung zwischen Methylenjodid CH_2J_2 und Natriumsulfid. Er krystallisirt aus Benzol in farblosen quadratischen Prismen, ist in reinem Zustand vollkommen geruchlos, schmilzt bei 216°, ist in heissem Wasser schwer löslich, leichter in heissem Alkohol und in Aether. Er kann unzersetzt verflüchtigt werden; seine Molecularformel gründet sich auf die Bestimmung der Dampfdichte und der Gefrierpunkts-Erniedrigung. Sie steht im Einklang mit der Zusammensetzung einer Reihe von Verbindungen, welche der Thioformaldehyd mit Metallsalzen eingeht, wie z. B. $C_3H_6S_3.AgNO_3$ und $2(C_3H_6S_3).PtCl_4$. — Erwärmt man eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Hexamethylenamin, so scheidet sich dagegen eine amorphe polymere Modification des Thioform-

[1] BAUMANN u. FROMM, Ber. **24**, 1429.

[2] A. W. HOFMANN, Ann. **145**, 360. Ber. 1, 176; **2**, 152; **3**, 584. — GIRARD, Ann. **100**, 306. Compt. rend. **70**, 625. — HUSEMANN, Ann. **126**, 294. — MANSFELD, Ber. **19**, 698. — BAUMANN, Ber. **23**, 63. — BAUMANN u. FROMM, Ber. **24**, 1434.

aldehyds ab, der Thiometaformaldehyd[1] $(CH_2S)n$; er stellt ein weisses, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver dar, schmilzt unscharf zwischen 175 und 186° und wird bei höherem Erhitzen zersetzt; in Anbetracht dieser Eigenschaften ist anzunehmen, dass in ihm ein höher polymerisirtes Produkt, als der Trithioformaldehyd, vorliegt.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus dem Trithioformaldehyd das Trimethylentrisulfon[2]:

$$CH_2\langle\begin{matrix} SO_2-CH_2 \\ SO_2-CH_2 \end{matrix}\rangle SO_2 .$$

ein in Wasser, verdünnten Säuren, Weingeist, Aether, Chloroform und Eisessig unlösliches Krystallpulver, welches von conc. Salpetersäure oder Schwefelsäure selbst beim Erwärmen nicht verändert wird, sich in kalter Natronlauge sehr leicht und in der Wärme auch in Sodalösung unter Kohlensäureentwickelung auflöst (vgl. S. 420).

Monomolecularer[3] **Thioacetaldehyd** $CH_3\cdot CHS$ entsteht neben Polymeren bei der Zersetzung des rhodanwasserstoffsauren Thialdins (s. S. 425) mit kochendem Wasser, ist indessen bisher noch nicht rein abgeschieden worden. Er stellt eine sehr leicht flüchtige Flüssigkeit von äusserst heftigem Geruch dar und verbindet sich mit Wasser leicht zu dem Oxyäthylmercaptan $CH_3\cdot CH\langle\begin{matrix} SH \\ OH \end{matrix}$, welches sich weiter unter Wasserabspaltung in ölige Produkte verwandelt.

Ein dimolecularer halbgeschwefelter Acetaldehyd[4] C_2H_4O, C_2H_4S wird als erstes Produkt der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine stark saure Aldehydlösung erhalten. Er krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 60—61°, ist ungemein flüchtig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich, siedet unzersetzt bei 166—168°, scheidet mit Silbernitrat und Platinchlorid sofort Schwefelmetalle ab, wird dagegen beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd nicht entschwefelt. Seine Moleculargrösse ist durch die Dampfdichtebestimmung ermittelt, seine Constitution entspricht wohl der Formel:

$$CH_3\cdot CH\langle\begin{matrix} O \\ S \end{matrix}\rangle CH\cdot CH_3 .$$

Trithioacetaldehyde[5] $(C_2H_4S)_3 = C_6H_{12}S_3$ (Constitution vgl. S 422—423):

α-Trithioacetaldehyd entsteht als Hauptprodukt, wenn man Schwefelwasserstoff in eine Mischung gleicher Theile von Aldehyd, Wasser und starker Salzsäure einleitet. Er krystallisirt aus Aceton in prächtigen durchsichtigen Säulen, ist geruchlos, schmilzt bei 101° und siedet unzersetzt bei 246—247°.

β-Trithioacetaldehyd entsteht dagegen als Hauptprodukt, wenn man Aldehyd mit dem dreifachen Volum Alkohol, welcher zuvor mit Salzsäuregas gesättigt war, versetzt und nun Schwefelwasserstoff einleitet; aus dem α-Trithioaldehyd bildet er sich

[1] Wohl, Ber. **19**, 2345. — Baumann u. Fromm, Ber. **24**, 1468.

[2] Baumann u. Camps, Ber. **23**, 69, 1874.

[3] Marckwald, Ber. **19**, 1830. — Baumann, Ber. **23**, 69. — Poleck u. Thümmel, Ber. **22**, 2872.

[4] Marckwald, Ber. **19**, 1831.

[5] Weidenbusch, Ann. **66**, 158. — A. W. Hofmann, Ber. **3**, 589. — Pinner, Ber. **4**, 257. — Klinger, Ber. **9**, 1894; **10**, 1879; **11**, 1023. — Eltekoff, Ber. **10**, 1904. — Böttinger, Ber. **11**, 2205. — Guareschi, Ann. **222**, 301. — Marckwald, Ber. **19**, 1826; **20**, 2817. — Baumann u. Fromm, Ber. **22**, 2600; **24**, 1434, 1457. — Poleck u. Thümmel, Ber. **22**, 2872.

durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure oder von Acetylchlorid. Er krystallisirt aus Eisessig in glänzend weissen Nadeln, ist geruchlos, schmilzt bei 125—126°, siedet bei 245—248° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

α- und β-Trithioacetaldehyd liefern mit Silbernitrat je zwei Verbindungen von der Zusammensetzung $C_6H_{12}S_3 . AgNO_3$ und $C_6H_{12}S_3 . 3AgNO_3$, welche mit Alkohol einige Zeit gekocht werden können, ohne dass Abscheidung von Schwefelsilber eintritt.

Die Moleculargrösse der beiden Trithioacetaldehyde ist durch Bestimmung der Dampfdichte und der Gefrierpunkts-Erniedrigung festgestellt.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefern beide Thioaldehyde unter Aufnahme von 6 Sauerstoffatomen das gleiche Oxydationsprodukt: das Trithioacetaldehyd-trisulfon $C_6H_{12}S_3O_6$ (Constitutionsformel vgl. S. 420). Dasselbe bildet feine, farblose Nadeln, sublimirt oberhalb 340°, ohne vorher zu schmelzen, und ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, mässig leicht in heissem Eisessig.

In naher Beziehung zu den Trithioacetaldehyden steht das Thialdin[1] $C_6H_{13}NS_2$: eine Base, welche bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine wässrige Lösung von Aldehydammoniak erhalten wird und auch durch Einwirkung von Ammoniak auf den monomolecularen Thioaldehyd entsteht. Es bildet grosse, farblose Krystalle von eigenthümlich aromatischem Geruch, schmilzt bei 43°, ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen, wird aber beim Erhitzen für sich zersetzt. Beim Erwärmen mit Silbernitratlösung wird es unter Abscheidung von Schwefelsilber und Entweichen von Aldehyd zersetzt. Das Thialdin ist eine einsäurige Basis; das Chlorhydrat $C_6H_{13}NS_2.HCl$ ist in Wasser leicht löslich, das Rhodanid $C_6H_{13}NS_2.CSNH$ bildet lange Nadeln. Beim Kochen des letzteren Salzes in wässriger Lösung tritt Zersetzung unter Bildung von Schwefelwasserstoff, von monomolecularem und trimolecularem Thioacetaldehyd und einer Verbindung $C_5H_9NS_3$ ein. Das Thialdin besitzt wahrscheinlich die Constitution:

$$CH_3\cdot CH\begin{matrix}\diagup S-CH\cdot CH_3 \diagdown \\ \diagdown S-CH\cdot CH_3 \diagup\end{matrix}NH.$$

Mit dieser Formel steht es im Einklang, dass das Methylthialdin $C_7H_{15}NS_2$ (Schmelzpunkt 79°), welches durch Einwirkung von Methylamin auf den monomolecularen Thioaldehyd erhalten werden kann, sich als tertiäre Base erweist, indem es 1 Mol. Jodmethyl fixirt, um in eine quaternäre Ammoniumverbindung überzugehen. Sie findet ferner eine Stütze in der Bildung von Aethylidendisulfonsäure $CH_3\cdot CH(SO_3H)_2$ bei der Oxydation des Thialdins.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine verdünnte Lösung von Valeraldehyd ist ein monomolecularer Thiovaleraldehyd[2] $C_5H_{10}S$ erhalten worden, welcher weisse, asbestartige Krystalle darstellt, bei 69° schmilzt, äusserst widerlich riecht und im Vacuum unzersetzt flüchtig ist.

Thioacetone. Wenn man Schwefelwasserstoff in ein abgekühltes Gemisch von Aceton und conc. Salzsäure einleitet, so resultirt schliesslich als Hauptprodukt das unten näher besprochene Trithioaceton. Das erste Produkt der Einwirkung ist indess ein leicht flüchtiger Körper, welcher das monomoleculare Thioaceton[3] $(CH_3)_2CS$ darzustellen scheint. Dieser Stoff besitzt einen fürchterlichen Geruch, der zwar von

[1] Wöhler u. Liebig, Ann. **61**, 1. — Brusewitz u. Cathander, J. pr. **98**, 315. — Guareschi, Ber. **11**, 1383, 1692. — Erikson, Bull. **38**, 129. — Marckwald, Ber. **19**, 1826, 2378. — Baumann u. Fromm, Ber. **24**, 1459.

[2] Schroeder, Ber. **4**, 403, 468. — Vgl. ferner Barbaglia, Ber. **13**, 1574; **17**, 2654.

[3] Baumann u. Fromm, Ber. **22**, 2593.

dem damit Experimentirenden nicht gerade unangenehmer als der Geruch anderer leicht flüchtiger Schwefelverbindungen empfunden wird, sich aber in erstaunlich kurzer Zeit verbreitet und ganze Stadttheile verpestet. Jeder Versuch, den BAUMANN und FROMM in Freiburg mit dieser Substanz anstellten, brachte die dem Laboratorium benachbarten Strassen in Aufregung und entfesselte einen Sturm von Klagen. Die Isolirung und Untersuchung dieser interessanten Verbindung musste daher unterbleiben. Die Intensität ihres Geruchs scheint Alles zu übertreffen, was von stark riechenden Stoffen bekannt geworden ist; äusserst geringe Mengen genügen, um Millionen Cubikmeter Luft zu verpesten.

Dimoleculares Thioaceton, Duplothioaceton[1] $(C_3H_6S)_2 = C_6H_{12}S_2$ entsteht durch Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Aceton. Es ist ein gelbliches, mit Wasser nicht mischbares Oel, welches bei 183—185° siedet, unangenehm riecht und die Haut heftig afficirt. Seine Moleculargrösse ist durch die Bestimmung der Dampfdichte und der Gefrierpunkts-Erniedrigung ermittelt, seine Constitution durch die Formel:

$$(CH_3)_2C\langle{}^{S}_{S}\rangle C(CH_3)_2$$

auszudrücken. Dieser Formel entsprechend tritt es mit Hydroxylamin nicht in Reaction, zeigt aber die Reactionen der Sulfide. Mit Jodmethyl vereinigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch Oxydation geht es in das Disulfon:

$$(CH_3)_2C\langle{}^{SO_2}_{SO_2}\rangle C(CH_3)_2 \quad \text{über.}$$

Durch Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf Aceton entsteht Duplo-di-thioaceton[2] $[(CH_3)_2CS_2]_2 = C_6H_{12}S_4$: farblose, in Wasser unlösliche, mit Wasserdämpfen flüchtige Krystalle, welche bei 98° schmelzen und bei 243° unter theilweiser Zersetzung sieden. Eine Moleculargewichtsbestimmung dieser Verbindung ist noch nicht ausgeführt.

Trithioaceton[3] $(C_3H_6S)_3 = C_9H_{18}S_3$ (Constitutionsformel vgl. S. 422) entsteht, wie schon erwähnt, als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aceton in Gegenwart von conc. Salzsäure. Es ist eine farblose, sehr krystallisationsfähige, mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz, schmilzt bei 24° und siedet unter 13 mm Druck bei 130°. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Seine Molecularformel gründet sich auf die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung. Mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung liefert es zunächst einen weissen Niederschlag, der aber fast augenblicklich durch Bildung von Schwefelsilber schwarz wird. Lässt man es unter gewöhnlichem Druck sieden, so verwandelt es sich allmählich in das dimoleculare Thioaceton. Das durch Oxydation des Trithioacetons entstehende Trisulfon $C_9H_{18}S_3O_6$ ist eine sehr schwer lösliche Substanz vom Schmelzpunkt 302°.

Neben dem monomolecularen Thioaceton und dem Trithioaceton entsteht bei der Behandlung des Acetonsalzsäuregemisches mit Schwefelwasserstoff noch in geringer Menge das mit Wasserdampf nicht flüchtige, bei 171° schmelzende Tetrathiopenton $C_{15}H_{28}S_4$.

---

[1] WISLICENUS, Ztschr. Chem. **1869**, 324. — LACH, Ber. **16**, 1787. — SPRING, Ber. **16**, 1368. — AUTENRIETH, Ber. **20**, 374. — FROMM u. BAUMANN, Ber. **22**, 1040.

[2] WILLGERODT, Ber. **20**, 2467.

[3] FROMM u. BAUMANN, Ber. **22**, 1055, 2595.

B. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und ihre einwerthigen Abkömmlinge.

Zwölftes Kapitel.

Allgemeines über die Constitution der ungesättigten Verbindungen.

Die Verbindungen, welche bisher besprochen wurden, leiteten sich von den Grenzkohlenwasserstoffen ab; das charakteristische Constitutionsmerkmal dieser Grenzkohlenwasserstoffe wurde darin erblickt, dass für die Bindung der zu einer offenen Kette vereinigten Kohlenstoffatome an einander nur die unbedingt nothwendige Zahl von Valenzen aufgewendet wird, während alle übrig bleibenden Valenzen zur Bindung je eines Wasserstoffatoms verbraucht werden. Ihre Zusammensetzung konnte allgemein durch die Formel C_nH_{2n+2} wiedergegeben werden (vgl. S. 95—96, 121).

Wenn wir uns nun zu den Reihen von Kohlenwasserstoffen wenden, welche ärmer an Wasserstoff sind, deren Zusammensetzung durch Formeln wie C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} etc. ausgedrückt wird, so haben wir uns zunächst die Frage vorzulegen: Durch welche Eigenthümlichkeit der Constitution ist es begründet, dass das Kohlenstoffskelett dieser Kohlenwasserstoffe nicht so viel Wasserstoffatome trägt, als es zu binden vermag, dass es mit Wasserstoffatomen nicht vollkommen gesättigt ist?

Halten wir an der Annahme fest, dass das Wasserstoffatom constant einwerthig, das Kohlenstoffatom constant vierwerthig fungirt, so bieten sich nur zwei Möglichkeiten zur Erklärung:

Entweder es bleiben einzelne Kohlenstoffvalenzen frei, z. B.:

$$—CH_2—CH_2—; \quad CH_3—CH< .$$

Oder die nicht zur Bindung von Wasserstoff verbrauchten Valenzen von verschiedenen, schon mit einander in Verbindung stehenden Kohlenstoffatomen sättigen sich gegenseitig: $CH_2<>CH_2$.

Die erste Annahme scheint zunächst nicht unbedingt von der Hand zu weisen. Kennt man doch einzelne Verbindungen anderer Elemente, in deren Molecülen man freie Valenzen anzunehmen genöthigt ist, so das Stickoxyd $N\begin{smallmatrix}/\!\!/O\\ \backslash\end{smallmatrix}$; und auch eine der einfachsten Kohlenstoffverbindungen, das

Kohlenoxyd, lässt sich ja kaum anders deuten, als durch die zwei freie Affinitäten aufweisende Formel $C\begin{smallmatrix}\diagup\\=\\\diagdown\end{smallmatrix}O$.

Aber gerade für den vorliegenden Fall wird diese Annahme äusserst unwahrscheinlich, wenn man die Zusammensetzung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe näher in Betracht zieht. Könnten in Kohlenwasserstoffmolecülen Kohlenstoffvalenzen frei bleiben, so wäre nicht einzusehen, warum es nicht auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit einem einzigen Kohlenstoffatom giebt, warum sich nicht an das Grubengas CH_4 z. B. die wasserstoffärmeren Körper CH_3 und CH_2 anschliessen. Derartige Verbindungen scheinen indessen nicht existiren zu können[1]; denn in allen Reactionen, durch welche die Verbindung CH_3 entstehen könnte, bildet sich stets statt ihrer die Verbindung C_2H_6(CH_3—CH_3, Aethan), und ebenso erhält man stets statt der Verbindung CH_2 das Aethylen C_2H_4(CH_2=CH_2), indem offenbar die nicht befriedigten Valenzen eines Kohlenstoffatoms das Bestreben haben, sich mit denen eines zweiten Kohlenstoffatoms zu sättigen.

Könnten in Kohlenwasserstoffmolecülen einzelne Kohlenstoffvalenzen frei bleiben, so wäre es ferner nicht zu begreifen, warum in allen bekannten Kohlenwasserstoffen die Anzahl der Wasserstoffatome eine gerade ist. An die Reihe der Paraffine C_nH_{2n+2} schliesst sich unserer Kenntniss nach unmittelbar die Reihe der Alkylene C_nH_{2n}, an letztere die Reihe der Acetylene C_nH_{2n-2} an u. s. f. Warum kennt man kein einziges Glied der Reihen C_nH_{2n+1}, C_nH_{2n-1}, C_nH_{2n-3} etc., wenn an den Kohlenstoffatomen Valenzen ausser Function bleiben können?

Die Erfahrung hat bisher keinen einzigen ungesättigten Kohlenwasserstoff kennen gelehrt, der in seinem Molecül nur ein Atom Kohlenstoff enthält, ferner keinen einzigen, der des Zutritts einer ungeraden Zahl von Wasserstoffatomen bedarf, um in den gesättigten Zustand überzugehen.

Darum verwerfen wir die erste der oben aufgestellten Erklärungen für die Existenz der ungesättigten Verbindungen und nehmen vielmehr an, dass in ihren Molecülen die an verschiedenen Kohlenstoffatomen für die Bindung anderer Elemente nicht verbrauchten Valenzen sich mit einander sättigen[2].

Welche Structurmöglichkeiten ergeben sich unter dieser Annahme für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe?

Betrachten wir zunächst die gegen die Grenzreihe um zwei Wasser-

---

[1] Vgl. z. B. Butlerow, Ann. **120**, 356. Ztschr. Chem. **1862**, 519 Anm.

[2] Im Beginn der Entwickelung der Structurtheorie bevorzugte man die Erklärung der ungesättigten Verbindungen durch Annahme von zweiwerthigen Kohlenstoffatomen oder von ungesättigten Affinitäten. Für die jetzt wohl allgemein getheilte Annahme der mehrfachen Bindung ist hauptsächlich Erlenmeyer eingetreten. Ueber die historische Entwickelung der Ansichten über dieses Problem vgl. die Zusammenstellung in W. v. Schneider's Abhandlung, Ann. **157**, 185.

stoffatome ärmere Reihe der Alkylene C_nH_{2n}. Sie kann erst mit dem zwei Kohlenstoffatome enthaltenden Gliede C_2H_4 (Aethylen) beginnen, für welches nur die Structur:

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \!\!> C = C <\!\! \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

möglich erscheint. Diese Formel — eine doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen aufweisend — steht mit dem Verhalten des Aethylens im besten Einklang. Wie alle ungesättigten Verbindungen, besitzt das Aethylen das Bestreben, unter Aufnahme von Atomen oder Radicalen in gesättigte Verbindungen überzugehen. In Berührung mit Chlor z. B. zieht es die beiden Chloratome eines Chlormoleculs heran, um eine gesättigte Verbindung, das Aethylenchlorid $C_2H_4Cl_2$, zu bilden:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + Cl_2 = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} .$$

Da wir diesen Vorgang als bedingt durch den Uebergang einer doppelten Kohlenstoffbindung in eine einfache auffassen, da demzufolge von den beiden für die Fixirung der Chloratome verfügbar werdenden Valenzen jedem Kohlenstoffatom je eine angehört, so müssen wir die Forderung aufstellen, dass in dem Reactionsprodukt die beiden Chloratome auf die beiden Kohlenstoffatome symmetrisch vertheilt sind.

Dieser Nachweis ist leicht zu erbringen. Für Verbindungen von der Zusammensetzung $C_2H_4Cl_2$ giebt es nur die beiden Structurmöglichkeiten (vgl. S. 61):

$$CH_2Cl{-}CH_2Cl \quad \text{und} \quad CH_3{\cdot}CHCl_2.$$

Nun entsteht aus dem Acetaldehyd durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid:

$$C_2H_4O + PCl_5 = C_2H_4Cl_2 + POCl_3$$

eine Verbindung dieser Zusammensetzung, das Aethylidenchlorid[1]. In dieser Reaction ist offenbar das Sauerstoffatom des Aldehyds einfach durch zwei Chloratome vertreten worden:

$$CH_3{\cdot}CHO \longrightarrow CH_3{\cdot}CHCl_2,$$

die beiden Chloratome des Reactionsproduktes werden daher an einem und demselben Kohlenstoffatome haften, und das Aethylidenchlorid erhält die zweite der obigen Formeln. Das aus Aethylen und Chlor entstehende Aethylenchlorid ist aber durchaus davon verschieden, und demnach bleibt für dieses nur noch die erste Formel:

$$CH_2Cl{-}CH_2Cl$$

übrig, womit die aus der Formel des Aethylens abgeleitete Folgerung bestätigt wird.

---

[1] Geuther, Ann. 105, 323.

Auf das Aethylen C_2H_4 folgen in der Reihe C_nH_{2n} die Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_3H_6; es ergeben sich zwei Structurmöglichkeiten:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \quad \text{und} \quad CH_2\!\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right. .$$

Propylen — Trimethylen

Nur die erste dieser Formeln stellt ein wahres Homologes des Aethylens, Methyläthylen, dar. Die Verbindung der zweiten Formel gehört einer ganz anderen Reihe an; sie enthält einen Ring von drei Kohlenstoffatomen und ist demnach eine der isocyclischen Verbindungen, welche erst später (Bd. II) im Zusammenhange besprochen werden sollen. In ihrem Molecül findet sich keine mehrfache Kohlenstoffbindung; sie ist kein „ungesättigter“ Kohlenwasserstoff im eigentlichen Sinne des Wortes, trotzdem sie zwei Wasserstoffatome weniger enthält, als der Grenzkohlenwasserstoff der dritten Reihe, das Propan C_3H_8; sie ist vielmehr als ein gesättigter cyclischer Kohlenwasserstoff zu bezeichnen. Von den beiden bekannten Kohlenwasserstoffen C_3H_6 zeigt in der That nur der Eine vollkommene Analogie mit dem Aethylen in seinen Reactionen; er besitzt das gleiche Additionsvermögen wie das Aethylen, und es lässt sich zeigen, dass von den fixirten Atomen eines an das mittelständige Kohlenstoffatom herantritt; denn es entsteht durch Anlagerung von Jodwasserstoff das Isopropyljodid:

$$CH_3{\cdot}CH{:}CH_2 + HJ = CH_3{\cdot}CHJ{\cdot}CH_3,$$

in ihm erblickt man daher das Propylen oder Methyläthylen. Der andere Kohlenwasserstoff C_3H_6 ist zwar auch zu Additionsreactionen befähigt; so vermag er zwei Bromatome aufzunehmen, um in eine Grenzverbindung überzugehen; aber diese Addition erfolgt viel langsamer, und das Additionsprodukt $CH_2Br{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2Br$ (Trimethylenbromid, vgl. Kap. 19) enthält die Bromatome an nicht benachbarten Kohlenstoffatomen, wie später näher begründet werden wird; ihn fasst man daher als Trimethylen auf. Nur das Propylen und seine Abkömmlinge — als wahre ungesättigte Verbindungen — sind in den folgenden Kapiteln abzuhandeln.

Für die Formel C_4H_8 lassen sich fünf Structurmöglichkeiten ableiten:

1. $CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH{:}CH_2$
2. $CH_3{\cdot}CH{:}CH{\cdot}CH_3$
3. $\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{:}CH_2$
4. $CH_2\!\left\langle\begin{matrix}CH{\cdot}CH_3\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right.$
5. $\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\ |\qquad\;\; |\\ CH_2{-}CH_2\end{matrix}.$

Auch hier haben wir uns zunächst auf die links geschriebenen Verbindungen (Butylene) mit offener Kohlenstoffkette zu beschränken, während die rechts geschriebenen erst später bei den isocyclischen Verbindungen zu berücksichtigen sind.

In der auf die Aethylenreihe folgenden, wieder um zwei Wasserstoffatome ärmeren Acetylenreihe C_nH_{2n-2} ist das erste Glied das Acetylen selbst C_2H_2, für welches bei Befriedigung aller Valenzen lediglich die Formel:

$$CH \equiv CH$$

mit einer dreifachen Bindung zweier Kohlenstoffatome sich aufstellen lässt. Der Zusammensetzung C_3H_4 entsprechen, wenn wir von der cyclischen Gruppirung:

$$CH_2 \langle \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix}$$

zunächst absehen, zwei Formeln:

$$CH_3 \cdot C \vdots CH \quad \text{und} \quad CH_2 : C : CH_2 .$$

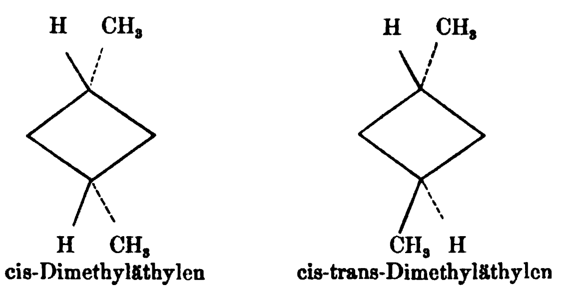
Sie sind die beiden ersten Repräsentanten zweier Unterabtheilungen, in welche die Acetylenreihe sich spaltet, die eine charakterisirt durch das Vorkommen einer dreifachen Bindung, die andere durch das Vorkommen zweier doppelter Bindungen.

Eine vierfache Bindung zweier Kohlenstoffatome könnte offenbar nur in einer einzigen Verbindung:

$$C \equiv C$$

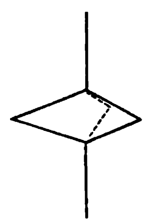
bestehen; bei der tetraëdrischen Auffassung des Kohlenstoffatoms erscheint sie überhaupt nicht denkbar. Auch kennen wir diese Verbindung C_2 nicht, denn die Molecüle des uns bekannten elementaren Kohlenstoffs — jener in den höchsten Hitzegraden nicht schmelzbaren, geschweige denn vergasbaren Substanz — enthalten jedenfalls eine viel grössere Zahl von Kohlenstoffatomen.

Bei der Ableitung der theoretisch möglichen Isomeriefälle ist oben zunächst nur auf die Verkettungsweise der Atome Rücksicht genommen worden. Es muss indess daran erinnert werden, dass mit dem Eintritt der doppelten Bindung, wie im allgemeinen Theil bereits näher ausgeführt wurde (vgl. S. 85—86), die Möglichkeit für das Zustandekommen von räumlich isomeren Verbindungen sich einstellt, da die freie Drehbarkeit der Kohlenstoffatome durch die Doppelbindung aufgehoben wird. So könnte z. B. unter den S. 430 erörterten Verbindungen C_4H_8 das an zweiter Stelle aufgeführte Dimethyläthylen $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ in zwei stereochemisch verschiedenen Formen auftreten:



cis-Dimethyläthylen cis-trans-Dimethyläthylen

Auch die dreifache Bindung verhindert natürlich die davon betroffenen Kohlenstoffatome, unabhängig von einander zu rotiren; aber ein Blick auf das die dreifache Bindung versinnlichende Schema:



zeigt sofort, dass weitere Isomerie-Erscheinungen hier nicht mehr zu den durch verschiedene Structur bedingten hinzutreten werden.

Mehrfache Kohlenstoffbindung — doppelte oder dreifache — also ist es, wodurch sich die ungesättigten Verbindungen von den gesättigten unterscheiden. So einfach sich auf dem Papier oder am Modell diese Auffassung ihrer Constitution durchführen lässt, so ist es doch schwer von dem Wesen der mehrfachen Bindung[1] eine klare Vorstellung zu gewinnen.

Beim Nachdenken über die Ursachen und die Folgen einer mehrfachen Verkettung zweier Kohlenstoffatome könnte man zunächst zu der Ansicht kommen, dass doppelt gebundene Kohlenstoffatome mit grösserer Kraft an einander haften sollten, als einfach gebundene, dreifach gebundene wieder fester verknüpft sein, als doppelt gebundene. Aber die Thatsachen scheinen dieser Anschauung nicht günstig zu sein. Schon lange hat man beobachtet, dass die Molecüle ungesättigter Verbindungen gerade an denjenigen Stellen besonders zu einem Zerfall geneigt sind, wo Kohlenstoffatome in mehrfacher Bindung zu einander stehen; so werden z. B. die ungesättigten Säuren bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln meist an dieser Stelle gespalten. Man hatte ferner gefunden, dass Verbindungen mit dreifachen Kohlenstoffbindungen sehr häufig durch heftig explosive Eigenschaften ausgezeichnet sind, und glaubte den Grund dieser Unbeständigkeit in dem Vorhandensein der dreifachen Bindungen erblicken zu müssen. Das Stärkeverhältniss der verschiedenen Bindungsarten schien demnach gerade umgekehrt zu sein, als man es auf Grund jener nächstliegenden Vorstellung erwarten musste.

Es ist nun freilich nicht nöthig, die erwähnten Thatsachen dahin zu deuten, dass die mehrfache Bindung lockerer als die einfache ist. So hat sich gezeigt, dass der Oxydationsvorgang ungesättigter Säuren zunächst in der Addition zweier Hydroxylgruppen an der Stelle der doppelten Bindung besteht:

$$\begin{matrix} >C \\ \| \\ >C \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} >C-OH \\ | \\ >C-OH \end{matrix};$$

die ursprünglich doppelt gebundenen Kohlenstoffatome werden dadurch mit Sauerstoff beladen, und es hat nun nichts Auffallendes mehr, entspricht vielmehr vollkommen dem in vielen anderen Fällen beobachteten Oxydationsverlauf, wenn das Oxydationsmittel seine weitere Wirksamkeit auf diese schon „theilweise oxydirten" Kohlenstoffatome richtet und gerade hier eine Spaltung des Molecüls bewirkt (vgl. d. Oxydation der Alkohole S. 152—153, der Ketone S. 409—410). Andererseits braucht auch bei jenen

[1] Baeyer, Ber. **18**, 2277; **23**, 1274. — Wunderlich, Configuration organischer Molecüle (Leipzig 1886). — Lossen, Ber. **20**, 3306. — Wislicenus, Ber. **21**, 581. — V. Meyer, Ber. **21**, 265 Anm.; **23**, 581, 618. — V. Meyer u. Riecke, Ber. **21**, 946. — Auwers, Entwickelung der Stereochemie (Heidelberg 1890), S. 22—35. — Naumann, Ber. **23**, 477. — Vgl. auch Brühl, Ann. **211**, 162, 371.

explosiven Verbindungen nicht gerade die dreifache Bindung die Ursache ihrer Unbeständigkeit zu sein; denn diese Verbindungen besitzen auch andere Eigenthümlichkeiten in ihrer Constitution, welche wohl zur Erklärung ihres leichten Zerfalls herbeigezogen werden könnten. Wenn z. B. die Tetraacetylendicarbonsäure:

$$COOH-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-COOH$$

im höchsten Grade explosiv ist, so kann man anstatt der Gegenwart von vier dreifachen Bindungen zur Erklärung hierfür auch den Umstand heranziehen, dass sie ihrer Zusammensetzung nach nahezu als Kohlenstoff plus Kohlensäure angesehen werden kann; man findet es häufig, dass Verbindungen, deren Zusammensetzung den glatten Zerfall in einfachere und stabilere Molecüle ermöglicht, die Eigenschaft der Explosivität besitzen; so zerfällt das oxalsaure Silber zuweilen unter heftiger Explosion in Kohlensäure und Silber ($Ag_2C_2O_4 = Ag_2 + 2CO_2$). Der Umstand ferner, dass grade das Acetylen $CH\equiv CH$ sich im elektrischen Lichtbogen aus weissglühender Kohle und Wasserstoff bildet (vgl. S. 453), spricht jedenfalls nicht dafür, dass die dreifache Kohlenstoffbindung eine besondere Unbeständigkeit bedingt.

Wenn demnach aus dem chemischen Verhalten der ungesättigten Verbindungen allein vorläufig kein zwingender Grund entnommen werden kann, die mehrfache Bindung für schwächer zu erklären als die einfache, so lässt sich doch mit grösster Wahrscheinlichkeit auf Grund thermochemischer Daten behaupten, *dass die Kraft, mit welcher zwei doppelt bezw. dreifach gebundene Kohlenstoffatome sich festhalten, nicht den doppelten bezw. dreifachen Werth der zwischen zwei einfach gebundenen Kohlenstoffatomen wirksamen Kraft erreicht, sondern erheblich dahinter zurückbleibt*[1].

Dass wir es aber bei der Bindung zweier Kohlenstoffatome durch zwei oder drei Valenzen überhaupt gar nicht mit einer zweifachen bezw. dreifachen Wiederholung desselben Vorganges zu thun haben, der sich bei der einfachen Kohlenstoffbindung abspielt, wird einleuchtend, wenn man die Erscheinung der mehrfachen Bindung vom stereochemischen Standpunkt aus aufzufassen versucht. Bei solchen Erörterungen macht sich allerdings sofort der Mangel einer klaren Vorstellung vom Wesen der Valenz sehr fühlbar.

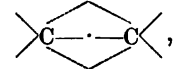
Solange es sich um gesättigte Verbindungen handelte, konnten wir an der Vorstellung festhalten, das Kohlenstoffatom sei ein materieller Punkt, von dem vier Kräfte nach vier mit einander den gleichen Winkel einschliessenden Richtungen ausgehen. Für die doppelte Bindung kommen wir zu dem Schema:

$$\rangle C \langle\rangle C \langle\;;$$

die von einem Kohlenstoffatom ausgehenden zwei Valenzen treffen sich mit den Valenzen des zweiten Kohlenstoffatoms unter einem Winkel im leeren Raume. Eine solche Wirkungsweise ist nun selbstverständlich zwischen Kräften nicht denkbar.

[1] Es ergiebt sich dies aus einem Vergleich der Veränderungen, welche die Verbrennungswärme durch den Austritt zweier Wasserstoffatome erleidet, wenn derselbe entweder bedingt wird durch die einfache Bindung zweier vorher nicht mit einander verbundener Kohlenstoffatome aus zwei verschiedenen Molecülen oder durch den Uebergang einer einfachen in eine doppelte oder einer doppelten in eine dreifache Bindung. Um aus den beobachteten Zahlen den oben ausgesprochenen Satz abzuleiten, bedarf es nur der Voraussetzung, dass die Kraft, mit welcher ein Wasserstoffatom an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, unter allen Umständen — auf welche Weise auch sonst die Valenzen des betr. Kohlenstoffatoms beansprucht seien — annähernd gleich bleibt; gegen diese freilich nicht bewiesene Annahme wird man kaum erhebliche Bedenken haben. Ueber die Berechnung vgl. Thomsen, Ztschr. f. physik. Chem. **1**, 369; **7**, 55. — Horstmann, Ber. **21**, 2211. — Dieffenbach, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 569.

Man könnte denken, dass entweder je zwei von einem Kohlenstoffatom ausgehende Kräfte durch eine Resultirende in der Richtung der Verbindungslinie der beiden Kohlenstoffatome ersetzt werden:



oder dass die Valenzen aus ihrer ursprünglichen Lage so weit abgelenkt werden, bis sie in die Richtung dieser Verbindungslinie fallen. Aber in beiden Fällen wäre kein Grund zu sehen, warum durch die doppelte Bindung die freie Drehbarkeit der beiden Kohlenstoffatome um die sie verbindende Axe aufgehoben sein soll; denn zwischen den beiden Atomen wirkt ja dann doch schliesslich nur eine Kraft, deren Richtung mit der sie verbindenden Geraden zusammenfällt.

Die Annahme aber, dass die freie Rotation der Kohlenstoffatome durch doppelte Bindung aufgehoben wird, werden wir nicht fallen lassen; denn die sich aus ihr als möglich ergebenden Isomeriefälle entsprechen ja den wirklich aufgefundenen und durch Structurverschiedenheit nicht erklärbaren Isomerieerscheinungen; gerade diese Folgerungen gehören zu den wichtigsten und nützlichsten, welche die stereochemische Theorie gezeitigt hat. Es ist nun aber nach Obigem klar, dass man, wenn diesen Folgerungen nicht die Berechtigung entzogen werden soll, mit den Atomen nicht mehr wie mit materiellen Punkten rechnen darf, sondern gezwungen ist, ihnen endliche Ausdehnung beizulegen. Es erweist sich demnach nicht als genügend, mit bestimmten Annahmen über die räumliche Vertheilung der von einem Kohlenstoffatom ausgehenden Valenzen zu operiren; vielmehr muss man versuchen, auch zu Vorstellungen über den räumlichen Bau des Kohlenstoffatoms selbst zu gelangen.

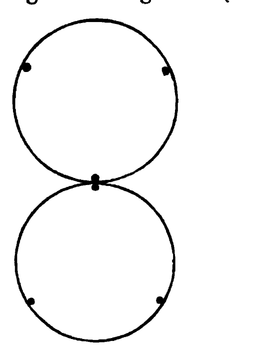
Man kann sich das Kohlenstoffatom zunächst als räumlich ausgedehnte Masse von beliebiger Form vorstellen, die vier Affinitätseinheiten als vier Punkte, die auf der Oberfläche so orientirt sind, dass sie den Ecken eines regulären Tetraeders entsprechen, in dessen Mittelpunkt sich der Schwerpunkt des Atoms befindet. Von diesen Punkten nun — nicht von dem Schwerpunkt des Atoms — denke man sich die die Valenzen repräsentirenden Anziehungskräfte ausgehend; ihre Wirkungsrichtung möge im Allgemeinen in die Verlängerung der Verbindungslinie zwischen ihrem Ausgangspunkt und dem Schwerpunkt fallen; die vier Kraftrichtungen bilden demnach mit einander, wie die Axen des regulären Tetraeders, einen Winkel von 109° 28′.

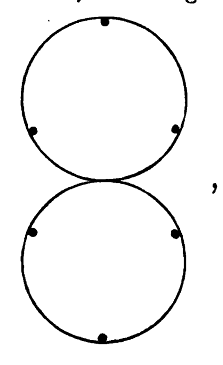
Wenn nun zwei Kohlenstoffatome nur durch einfache Bindung verkettet sind, so können sie sich stets so anordnen, dass die Richtung der beiden die Bindung bewirkenden Valenzen zusammenfällt; bei mehrfacher Bindung ist dies indess nicht mehr möglich. Für diesen Fall (und für den Fall der Ringschliessung, vgl. Bd. II) macht nun Baeyer die Annahme, „dass die Richtung der Valenzen eine Ablenkung erfahren kann, die jedoch eine mit der Grösse der Letzteren wachsende Spannung zur Folge hat." Stellt man sich vor, dass bei der mehrfachen Bindung die Valenzen so weit abgelenkt werden, bis sie der Verbindungslinie zwischen den Schwerpunkten der beiden Atome parallel gerichtet sind, so ergiebt sich, dass bei der doppelten Bindung jede der Valenzen um 54° 44′, bei der dreifachen Bindung jede um 70° 32′ aus ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt werden muss. Durch die Richtungsänderung aber wird eine der Anziehung entgegenwirkende „Spannung" veranlasst; es ergiebt sich daraus, dass die doppelte und dreifache Bindung in Bezug auf ihre Festigkeit keineswegs gleich der Summe von zwei bezw. drei Bindungen zu setzen ist; auch lässt sich mit Hülfe dieser „Spannungstheorie" Baeyer's verstehen, dass eine sehr starke Ablenkung der Valenzrichtungen, wie sie für die dreifache Bindung erforderlich ist, durch die von ihr bedingte erhebliche Spannung eine grosse Unbeständigkeit des Atomcomplexes (Explosivität der betreffenden Verbindungen) zur Folge haben kann.

Andere Vorstellungen über die Natur der Kohlenstoff-Valenzen führen zu ähnlichen Ergebnissen. WUNDERLICH denkt sich die Vereinigung der Atome durch besondere ausgezeichnete Stellen derselben — „Bindestellen" — vermittelt; treten zwei Atome mit einander in Verkettung, so suchen die Bindestellen der beiden verschiedenen Atome sich auf eine Entfernung nahe zu kommen, welche klein ist im Verhältniss zur Grösse der Atome. Als vierwerthiges Atom besitzt das Kohlenstoffatom vier solche Bindestellen, welche räumlich derart orientirt sind, dass ihre Schwerpunkte — „Bindeschwerpunkte" — von dem Schwerpunkte des Atoms sich in gleicher Entfernung befinden und gleichen Abstand von einander besitzen. Man kann sich z. B. das Kohlenstoffatom als eine Kugel vorstellen, von der vier gleich grosse symmetrisch gelegene Segmente abgeschnitten sind, welch' letztere die Bindestellen darstellen. Bei einfacher Bindung können sich dann die Bindestellen zweier Atome bis zur Berührung nähern, und jedes Atom kann unabhängig vom anderen um die die Schwerpunkte der beiden Atome verbindende Axe rotiren, denn die gegenseitige Lage der beiden Bindestellen wird dadurch nicht geändert. Bei mehrfacher Bindung indessen ist eine Berührung der auf einander wirkenden Bindestellen nicht mehr möglich, da die Massen der beiden Kohlenstoffatome sich nicht durchdringen können. Die Bindestellen können sich nur bis auf einen bestimmten Abstand einander nähern; die freie Drehbarkeit der beiden Atome ist aufgehoben, da jede unabhängige Bewegung eines Atoms den Abstand der correspondirenden Bindestellen verändern würde; die Anziehung, welche zwischen je einer Bindestelle des einen Atoms und der entsprechenden Stelle des zweiten Atoms wirkt, wird infolge des grösseren Abstandes kleiner sein, als die bei einfacher Bindung zwischen einem Paare von Bindestellen wirksame Kraft. Die doppelte Bindung kann demnach auch nach dieser Auffassungsweise nicht den zweifachen, die dreifache Bindung nicht den dreifachen Festigkeitswerth der einfachen Bindung erreichen.

Auf Grund der stereochemischen Anschauungen kann man bei Annahme gewisser Voraussetzungen zahlenmässige Berechnungen des Festigkeitsverhältnisses zwischen einfacher, doppelter und dreifacher Bindung anstellen; vgl. hierüber AUWERS und NAUMANN[1].

U m a b e r z u e r k e n n e n, d a s s b e i m e h r f a c h e r B i n d u n g d i e W i r k u n g d e r e i n z e l n e n V a l e n z e n z w e i e r K o h l e n s t o f f a t o m e a u f e i n a n d e r g e r i n g e r s e i n w i r d, a l s b e i e i n f a c h e r B i n d u n g, b e d a r f e s a l l' d i e s e r H y p o t h e s e n n i c h t; e s g e n ü g t d i e e i n f a c h e V o r s t e l l u n g, d a s K o h l e n s t o f f a t o m s e i e i n e K u g e l, d i e v i e r V a l e n z e n v i e r a u s g e z e i c h n e t e P u n k t e a u f d e r O b e r f l ä c h e d e r s e l b e n. E s l e u c h t e t s o f o r t e i n, d a s s b e i e i n f a c h e r B i n d u n g e i n e d i r e c t e B e r ü h r u n g d e r V a l e n z e n m ö g l i c h i s t, n i c h t a b e r b e i m e h r f a c h e r B i n d u n g. Die folgenden (nicht perspectivischen) Zeichnungen:





,

[1] In den S. 432 citirten Abhandlungen.

in welchen die hinter der Ebene des Papieres befindlichen Valenzen fortgelassen sind, werden dies erläutern.

Auch in derartigen Betrachtungen wird man erkennen, dass die Verfolgung der stereochemischen Lehren einen Fortschritt gegenüber der älteren Structurtheorie bedeutet. Wir gewinnen für das Verhältniss der einfachen zur mehrfachen Bindung ein Bild, welches den vom Standpunkte der Structurtheorie höchst auffällig erscheinenden Resultaten der thermochemischen Beobachtungen (vgl. S. 433) entspricht. Und wenn uns einstweilen bei Anstellung solcher Erwägungen jeder Schritt den Mangel einer präcisen Vorstellung vom Wesen der chemischen Verwandtschaft empfinden lässt, so darf uns doch der bescheidene Erfolg in der Hoffnung bestärken, dass die Zeit, die unserer Wissenschaft eine Klärung dieses Grundbegriffs bringt, nicht mehr gar zu fern ist.

Dreizehntes Kapitel.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

I. Die Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_nH_{2n}. Alkylene.

Zusammensetzung und Nomenclatur. Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe — C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8 etc. — haben alle die gleiche procentische Zusammensetzung, dem Aequivalent-Verhältniss 1 C : 2 H entsprechend. Man kann sie daher nicht durch die Analyse von einander unterscheiden, wohl aber, indem man durch Dampfdichtemessung ihre Moleculargrösse ermittelt oder den Bromgehalt ihrer Bromadditionsprodukte — $C_2H_4Br_2$, $C_3H_6Br_2$, $C_4H_8Br_2$ etc. — bestimmt.

Nach dem S. 97 (Anm.) erwähnten Nomenclatur-Princip würden die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe durch die Endung „en" charakterisirt. Es entsprechen also den gesättigten Kohlenwasserstoffen:

Aethan C_2H_6		Aethen C_2H_4	
Propan C_3H_8	die ungesättigten Kohlenwasserstoffe:	Propen C_3H_6	
Butan C_4H_{10}		Buten C_4H_8.	

Diese Bezeichnungsweise wird neuerdings von BAEYER[1] wieder aufgenommen, welcher das Vorkommen einer Doppelbindung durch die Endsilbe „en" charakterisiren will; bisher ist sie nicht sehr gebräuchlich gewesen; man benutzte vielmehr fast allgemein die Endung „ylen" und nannte demgemäss den Kohlenwasserstoff C_2H_4 Aethylen, C_3H_6 Propylen, C_4H_8 Butylen etc.; die ganze Reihe fasst man unter dem Gruppennamen Alkylene zusammen.

Eine der am frühesten bekannt gewordenen Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe ist ihr Vermögen, mit Chlor und Brom leicht zu Ver-

---

[1] Die bezüglichen Vorschläge unterliegen gegenwärtig der Berathung einer Commission (vgl. Ber. **23**, 563), deren Beschlüsse zur Zeit der Drucklegung dieses Bogens noch nicht vorliegen.

bindungen zusammenzutreten, welche in den niederen Reihen mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten darstellen. Wegen dieser Eigenschaft nannte man das Aethylen das ölbildende Gas (gaz oléfiant), und auch die ganze Reihe wurde häufig mit der Bezeichnung Oelbildner oder Olefine belegt.

Um in den höheren Reihen die Isomeren von einander zu unterscheiden, denkt man sie sich am zweckmässigsten auf das erste Glied der Reihe zurückgeführt. Alle höheren Glieder lassen sich als Alkyl-Substitutionsprodukte des Aethylens auffassen, welche einer der folgenden allgemeinen Formeln entsprechen:

$CH_2:CHR$ einfach alkylirt. — $CHR:CHR'$ symmetr. zweifach alkylirt. — $CH_2:CRR'$ unsymmetr. zweifach alkylirt.

$CHR:CR'R''$ dreifach alkylirt. — $CRR':CR''R'''$, vierfach alkylirt.

wo R, R', R'', R''' beliebige Alkylreste darstellen. So kann man z. B. die isomeren Butylene durch die Bezeichnungen:

$CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ Aethyläthylen — $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_3$ symmetr. Dimethyläthylen

$CH_2:C\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$ unsymmetr. Dimethyläthylen Iso-Dimethyläthylen

unterscheiden. Dass die symmetrisch dialkylirten Aethylene der Theorie nach in zwei räumlich verschiedenen Configurationen — durch die Vorsilben cis- und cis-trans- zu unterscheiden — existiren können, ist schon hervorgehoben worden (S. 431). Es mag indessen noch erwähnt sein, dass derartige Isomerien bei den Kohlenwasserstoffen dieser Reihe noch nicht constatirt worden sind.

Entstehungsweisen. Alkylene bilden sich sehr häufig bei der Zersetzung complicirter organischer Stoffe durch Hitze. Ihr Vorkommen im Leuchtgas ist hierauf zurückzuführen. Beim Destilliren vonParaffin unter Druck[1] entstehen Alkylene. Näher untersucht wurden die durch Destillation des elsässischen Erdpeches erhältlichen Alkylene[2]; im Harzöl finden sie sich in geringer Menge[3].

Auch aus einfachen Kohlenstoffverbindungen erhält man in pyrogenen Processen Kohlenwasserstoffe dieser Reihe, so z. B. Aethylen, wenn ein Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd über glühende Eisenspähne geleitet wird, — Propylen, wenn ein Gemisch von Methan und Kohlenoxyd der dunklen Rothgluth ausgesetzt wird[4].

[1] Thorpe u. Young, Ann. **165**, 1.
[2] Le Bel, Bull. **18**, 164. Compt. rend. **85**, 852.
[3] Renard, Ann. ch. [6] **1**, 226. [4] Berthelot, Ann. **108**, 196.

Bei der Lösung des Spiegeleisens in verdünnten Säuren giebt der Kohlenstoffgehalt des Eisens zur Bildung von Alkylenen Anlass[1].

Für die Darstellung bestimmter Glieder dieser Kohlenwasserstoffreihe kommen in erster Linie die folgenden beiden Methoden in Betracht.

1. Abspaltung von Wasser aus den Grenzalkoholen:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot OH \\ CH_3 \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}.$$

2. Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den Halogenalkylen (namentlich den Jodüren):

$$\begin{matrix} CH_2\cdot J \\ | \\ CH_3-CH_2 \end{matrix} - HJ = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_3-CH \end{matrix}.$$

Für die Ausführung der ersten Reaction benutzt man in der Regel die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure oder des Chlorzinks. Bei Anwendung der concentrirten Schwefelsäure hat man sich die Reaction in zwei Phasen:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + OH\cdot SO_2\cdot OH = \begin{matrix} CH_2\cdot O\cdot SO_2\cdot OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O,$$

$$\begin{matrix} CH_2\cdot O\cdot SO_2\cdot OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + OH\cdot SO_2\cdot OH$$

zerlegt zu denken. In manchen Fällen genügt auch eine mit dem einbis zweifachen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure. Zusatz von Sulfaten[2] (Kaliumsulfat und Gyps), welche indess nur mechanisch zu wirken scheinen und auch z. B. durch Glaspulver[3] oder Talk[4] ersetzt werden können, beinflusst zuweilen die Reaction vortheilhaft. Auch Phosphorpentoxyd[5] kann zur Wasserentziehung angewendet werden.

Der glatte Verlauf dieser Reaction wird von der vierten Reihe an sehr beeinträchtigt durch die Bildung polymerer Kohlenwasserstoffe. In Berührung mit conc. Schwefelsäure oder Chlorzink erleiden die Alkylene leicht eine Polymerisation; man erhält daher z. B. bei der Darstellung von Butylen C_4H_8 daneben Dibutylen C_8H_{16}, Tributylen $C_{12}H_{24}$ (Näheres vgl. unter Butylen S. 449 und Amylen S. 452). Aber auch insofern complicirt sich die Reaction in den höheren Reihen, als theilweise Umlagerungen des normalen Reactionsproduktes in isomere Kohlenwasserstoffe eintreten. Während z. B. der gewöhnliche Amylalkohol ja ausschliesslich primäre Alkohole enthält und durch Wasserabspaltung bei normaler Reaction also nur Alkylene vom Typus $CH_2:CHR$ oder $CH_2:CRR'$ entstehen lassen sollte, enthält das daraus gewonnene Amylen in Folge einer Verschiebung der doppelten Bindung reichliche Mengen von Trimethyläthylen $(CH_3)_2C:CH(CH_3)$ (vgl. S. 450—451). Selbst Veränderungen des Kohlenstoffgerüstes treten ein; so entsteht aus dem Isobutylalkohol nicht allein das unsymmetrische Dimethyläthylen $(CH_3)_2C:CH_2$, sondern daneben auch in grosser

[1] Hahn, Ann. **129**, 57. — Cloëz, Compt. rend. **78**, 1565.
[2] Puchot, Ann. ch. [4] **28**, 508. [3] Lermontoff, Ann. **196**, 117 Anm.
[4] Konowaloff, Ber. **13**, 2395.
[5] Beilstein u. Wiegand, Ber. **15**, 1498.

Menge Kohlenwasserstoffe mit normaler Kette, nämlich das symmetrische Dimethyläthylen[1] $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ und das Aethyläthylen[2] $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$.

Statt den Alkoholen direct Wasser zu entziehen, ist es in den höchsten Reihen sehr zweckmässig, den Alkohol zunächst in den Ester einer höheren Fettsäure (durch Einwirkung des Säurechlorids) zu verwandeln und diesen Ester zu destilliren; bei der Destillation unter gewöhnlichem oder passend vermindertem Druck zerfällt letzterer in die Säure und das entsprechende Alkylen (vgl. S. 360). Unter Benutzung der Palmitinsäure hat dieser Weg zur Gewinnung mehrerer normaler hochmolecularer Alkylene vom Typus $CHR:CH_2$ gedient[3], z. B.:

$$\underbrace{C_{16}H_{33} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH}_{\text{Octadecylalkohol}} + Cl \cdot CO \cdot C_{15}H_{31} = HCl + C_{16}H_{33} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31},$$

$$C_{16}H_{33} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31} = \underbrace{C_{16}H_{33} \cdot CH : CH_2}_{\text{Octadecylen}} + OH \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}.$$

Zur Einleitung der zweiten der oben genannten Hauptreactionen — der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Halogenalkylen — bedient man sich in der Regel der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf die Alkyljodüre; seltener bewirkt man sie durch Ueberleiten über glühenden Aetzkalk oder Erhitzen mit Bleioxyd[4]. Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali wird die Alkylenbildung meist von der Bildung von Aethern begleitet, z. B.:

$$C_4H_9J + K \cdot O \cdot C_2H_5 = C_4H_9 \cdot O \cdot C_2H_5 + KJ.$$

Namentlich bei Benutzung der primären normalen Alkyljodüre tritt die letztere Reaction zuweilen sehr in den Vordergrund und beeinträchtigt daher die Ausbeute an Alkylen beträchtlich, während secundäre und tertiäre Alkyljodüre viel leichter und glatter im Sinne der Alkylenabspaltung reagiren[5].

Alkylene entstehen in erheblicher Menge bei der Zersetzung der salpetrigsauren Salze primärer Amine[6] durch Kochen in wässriger Lösung (vgl. S. 161—162), z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot NH_2 . NO \cdot OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3-CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + N_2 + 2H_2O.$$

Von den Dihalogen-Derivaten der Paraffine, welche die Halogenatome an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten, gelangt man durch Halogenentziehung zu Alkylenen, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} - Br_2 = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}.$$

Bei den Bromiden kann man diese Reaction leicht durch Einwirkung

[1] Le Bel u. Greene, Bull. **29**, 306. — Konowaloff, Ber. **13**, 2395.
[2] Faworsky u. Debout, J. pr. [2] **42**, 152.
[3] Krafft, Ber. **16**, 3018. [4] Eltekoff, Ber. **11**, 414.
[5] Vgl. Lieben u. Rossi, Ann. **158**, 164.
[6] V. Meyer, Forster u. Barbieri, Ber. **9**, 543; **10**, 136.

von Zink oder verkupfertem Zink in alkoholischer Lösung hervorrufen[1]. Sehr leicht erfolgt die Jodabscheidung aus den Jodiden[2]; Propylenjodid $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_2J$ z. B. zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen explosionsartig in Propylen $CH_3 \cdot CH:CH_2$ und Jod[3]. Da indess diese Dihalogen-Verbindungen fast stets erst aus den Alkylenen durch Addition von Halogenen gewonnen werden, so besitzt diese Reaction nur etwa für solche Fälle präparative Bedeutung, in denen man aus einem Gasgemisch zunächst das Alkylen durch Ueberführung in sein Dibromid isoliren und aus letzterem nun wieder das Alkylen regeneriren will.

Diese Bildungsweisen dienen zur Ueberführung von gesättigten Verbindungen in Alkylene; durch Abspaltung eines anorganischen Molecüls aus dem Molecül eines Paraffin-Derivates werden Kohlenstoff-Valenzen an benachbarten Atomen ihrer bisherigen Function entzogen und lassen nun durch gegenseitige Sättigung die Doppelbindung entstehen. Geht man von ungesättigten Verbindungen aus, welche schon die Doppelbindung enthalten, so lassen sich manche der für die Gewinnung der Paraffine S. 123—127 angegebenen Darstellungsweisen auch zur Bildung von Alkylenen benutzen. Es ist nicht nöthig, diese Reactionen noch einmal einzeln zu besprechen, einige Gleichungen werden zur Erläuterung ihrer Anwendung genügen:

$$\underset{\text{Allyljodid}}{CH_2:CH \cdot CH_2J} + H_2 = HJ + \underset{\text{Propylen}}{CH_2:CH \cdot CH_3};$$

$$2CH_2:CH \cdot CH_2J + Zn(CH_3)_2 = ZnJ_2 + 2CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3.$$

Aber auch hier muss hervorgehoben werden, dass bei der Bildung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe häufig Umlagerungen eintreten, so dass die Constitution des Reactionsproduktes nicht immer der bei normalem Verlaufe zu erwartenden entspricht. Bei der durch die letzte Gleichung ausgedrückten Umsetzung zwischen Allyljodid und Zinkmethyl z. B. bildet sich das Aethyläthylen nur in geringer Menge; das Hauptprodukt ist vielmehr das symmetrische Dimethyläthylen[4] $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_3$.

Aus den einbasischen ungesätttigten Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ (Oelsäure-Reihe) kann man durch Erhitzen ihrer Natriumsalze mit Natronkalk (vgl. S. 125) nicht die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkylene in analoger Weise, wie die Paraffine aus den Fettsäuren, gewinnen; denn diese Säuren würden hierbei eine Spaltung ihrer Kohlenstoffkette erleiden (vgl. S. 493—494). Ersetzt man aber das Natronhydrat durch Natriummethylat, so lässt sich die einfache Kohlensäureabspaltung zuweilen ausführen[5]; aus der Säure $C_{21}H_{41} \cdot CO \cdot OH$ erhält man z. B. das Alkylen $C_{21}H_{42}$.

Von niederen Gliedern der Alkylenreihe kann man zu höheren Homologen aufsteigen, indem man sie in Gegenwart eines Oxyds (Bleioxyd oder Kalk) mit Halogenalkylen erhitzt[6], z. B.:

$$C_5H_{10} + CH_3J - HJ = C_6H_{12}$$
$$C_5H_{10} + 2CH_3J - 2HJ = C_7H_{14}.$$

[1] Gladstone u. Tribe, Ber. **7**, 364.
[2] Vgl. Wanklyn u. Thann, Ann. **112**, 201. [3] Malbot, Ann. ch. [6] **19**, 349.
[4] Vgl. Grosheintz, Bull. **29**, 201. [5] Mai, Ber. **22**, 2135.
[6] Eltekoff, Ber. **11**, 412. — Lermontoff, Ann. **196**, 116.

Allgemeine Charakteristik. Bis zur vierten Reihe sind die Alkylene Gase, welche mit russender Flamme verbrennen. Dann folgen Flüssigkeiten, welche in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, endlich krystallisirbare Verbindungen. Die folgende Tabelle Nr. 24 enthält die Constanten für eine grössere Zahl von Alkylenen; von der sechsten Reihe an aufwärts sind nur die normalen Alkylene vom Typus $CHR:CH_2$ berücksichtigt:

Tabelle Nr. 24.

Name	Formel	Schm.-punkt	Siede-punkt	Spec. Gew.
Aethylen[1,2,16]	$CH_2:CH_2$	—169°	—103°	—
Propylen[16]	$CH_3\cdot CH:CH_2$	—	—	—
Butylene[16]:				
Aethyläthylen[3]	$C_2H_5\cdot CH:CH_2$	—	—5°	—
Symm. Dimethyläthylen[4]	$CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_3$	—	+ 1°	—
Isobutylen[5]	$(CH_3)_2C:CH_2$	—	—6°	—
Amylene[16]:				
Symm. Methyläthyläthylen[6]	$CH_3\cdot CH:CH\cdot C_2H_5$	—	+ 36°	—
Isopropyläthylen[7]	$(CH_3)_2CH\cdot CH:CH_2$	—	+ 20—21°	0·648 (0°)
Unsymm. Methyläthyläthylen[8]	$(CH_3)(C_2H_5)C:CH_2$	—	31—32°	0·670 (0°)
Trimethyläthylen[8]	$(CH_3)_2C:CH(CH_3)$	—	36—38°	0·678 (0°)
Hexylen[9]	$C_4H_9\cdot CH:CH_2$	—	68—70°	—
Heptylen[9,10]	$C_5H_{11}\cdot CH:CH_2$	—	96—99°	0·703 (19·5°)
Octylen[11]	$C_6H_{13}\cdot CH:CH_2$	—	122—123°	0·722 (17°)
—	—	—	—	—
Dodecylen[12]	$C_{10}H_{21}\cdot CH:CH_2$	—31°	96° (unter 15 mm Druck)	0·795 (beim Schmelzpunkt)
—	—	—	—	—
Tetradecylen[12]	$C_{12}H_{25}\cdot CH:CH_2$	—12°	127° (unter 15 mm Druck)	0·794 (beim Schmelzpunkt)
—	—	—	—	—
Hexadecylen[12—15]	$C_{14}H_{29}\cdot CH:CH_2$	+ 4°	155° (unter 15 mm Druck)	0·792 (beim Schmelzpunkt)
—	—	—	—	—
Octadecylen[12]	$C_{16}H_{33}\cdot CH:CH_2$	+ 18°	179° (unter 15 mm Druck)	0·791 (beim Schmelzpunkt)

Citate zu der Tabelle Nr. 24: [1] Wroblewsky u. Olszewski, Monatsh. **4**, 338. — [2] Olszewski, Compt. rend. **99**, 133. Monatsh. **8**, 71. — [3] Wurtz, Ann. **152**, 23. — [4] Lieben, Ann. **150**, 108. — [5] Butlerow, Ztschr. Chem. **1870**, 236. — [6] Wagner u. Saytzeff, Ann. **175**, 373. — [7] Flawitzky, Ber. **11**, 992. — [8] Le Bel, Jb. **1876**, 347. — [9] Morgan, Ann. **177**, 304. — [10] Schorlemmer, Ann. **136**, 267. — [11] Möslinger, Ann. **185**, 53. — [12] Krafft, Ber. **16**, 3018. — [13] Dumas u. Péligot, Ann. **19**, 292. — [14] Mendelejeff, Compt. rend. **51**, 97. — [14] Lasarenko, Ber. **7**, 125. — [15] Smith, Ann. ch. [3] **6**, 51. — [16] Vgl. d. specielle Besprechung S. 446—452.

Von den in chemischer Beziehung so trägen Paraffinen sind die Alkylene durch leichte Angreifbarkeit wesentlich unterschieden. Ihr chemisches Verhalten wird in erster Linie bestimmt durch das charakteristische Merkmal aller ungesättigten Verbindungen: das Additionsbestreben.

An einer Stelle ihres Molecüls sind ja zwei Kohlenstoffatome durch mehr Valenzen verknüpft, als zu ihrem Zusammenhalt erforderlich ist. Hier können weitere Atome oder Radicale, ohne den Bestand des Kohlenstoffgerüstes zu gefährden, hinzutreten. Die Molecüle zahlreicher anorganischer Verbindungen, welche man mit den Alkylenen in Reaction bringt, werden daher in zwei einwerthige Bestandtheile gespalten, die sich nun an die beiden ursprünglich doppelt gebundenen Kohlenstoffatome anlagern:

$$>C{=}C< + XY = >CX{-}CY< .$$

Die Anlagerung von Wasserstoff:

$$CH_2 : CH_2 + H_2 = CH_3 \cdot CH_3$$

gelingt verhältnissmässig nicht leicht. Erhitzt man ein Gemisch von Aethylen und Wasserstoff, so bildet sich zwar reichlich Aethan, aber die Reaction bleibt unvollständig; ihr entgegen wirkt die in der Hitze eintretende Spaltung des Aethans in Aethylen und Wasserstoff ($C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$), und zwischen beiden Reactionen stellt sich ein Gleichgewichtszustand her[1]. Viel rascher und vollständig verläuft die Wasserstoffaddition in Gegenwart von etwas Platinschwarz bei gewöhnlicher Temperatur[2].

Die Fixirung der Halogene, namentlich des Chlors und Broms:

$$CH_2 : CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl \cdot CH_2Cl$$
$$CH_2 : CH_2 + Br_2 = CH_2Br \cdot CH_2Br,$$

erfolgt unmittelbar beim Zusammenbringen mit grösster Leichtigkeit und unter Wärmeentwickelung. Man zieht von dieser meist äusserst glatt verlaufenden Additionsreaction häufig Nutzen, wenn es sich um die Erkennung der Alkylene — namentlich in gasförmigen Reactionsprodukten — handelt; die Gase werden durch Brom geleitet, und nach dem Lösen des überschüssigen Broms in Alkali erhält man die Alkylene in Gestalt ihrer in Wasser unlöslichen und durch den Siedepunkt leicht zu charakterisirenden Dibromide (vgl. Tabelle Nr. 30 in Kap. 19).

Bei der Einwirkung des Chlors wird zuweilen statt eines Additionsproduktes ein Substitutionsprodukt erhalten[3], wohl weil das zunächst entstehende Dichlorid unter Chlorwasserstoff-Abspaltung zerfällt, z. B.:

$$C_4H_8 + Cl_2 = C_4H_8Cl_2 = C_4H_7Cl + HCl.$$

Die Anlagerung der Halogenwasserstoffsäuren[4] führt von den Alkylenen zu den Halogenalkylen:

$$CH_2 : CH_2 + HCl = CH_3 \cdot CH_2Cl$$
$$CH_2 : CH_2 + HBr = CH_3 \cdot CH_2Br.$$

---

[1] Vgl. Berthelot, Ann. ch. [4] **9**, 431. Bull. **39**, 145. [2] de Wilde, Ber. **7**, 353.

[3] Vgl. Scheschukow, Ber. **17c**, 412. — Kondakow, Ber. **21c**, 440; **24**, 932. — Hell u. Wildermann, Ber. **24**, 216. — Gustavson, J. pr. [2] **42**, 495.

[4] Berthelot, Ann. **104**, 184; **115**, 114.

Sie ist am leichtesten mit der Jodwasserstoffsäure zu erzielen, auch Bromwasserstoff wird meist leicht aufgenommen, während Chlorwasserstoff oft träge reagirt. Bei den Homologen des Aethylens erfolgt die Anlagerung stets in der Weise, dass das Halogenatom an dasjenige Kohlenstoffatom tritt, mit welchem die geringere Zahl von Wasserstoffatomen verbunden ist[1]. Demgemäss entstehen z. B. aus dem Propylen $CH_2:CH\cdot CH_3$ nicht die Derivate des normalen Propylalkohols, sondern des Isopropylalkohols[2]:

$$CH_2:CH\cdot CH_3 + HJ = CH_3\cdot CHJ\cdot CH_3.$$

Zur Ausführung der Addition genügt bei Anwendung von Brom- oder Jodwasserstoffsäure meist die Digestion mit den rauchenden wässrigen Säuren bei gewöhnlicher Temperatur. Mit concentrirter Salzsäure reagiren ebenfalls manche Alkylene schon in der Kälte, andere bedürfen der Einwirkung bei höherer Temperatur im geschlossenen Apparat. Dieses ungleichartige Verhalten gegen Salzsäure lässt sich oft mit Vortheil zur Trennung von Alkylengemischen benutzen[3]. Es scheint, dass die Alkylene um so leichter Salzsäure anlagern, je weniger Wasserstaffatome sich an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen befinden; die Kohlenwasserstoffe vom Typus $CH_2:CRR'$ und $CHR:CR'R''$ addiren Chlorwasserstoff schon in der Kälte, dagegen die einfach alkylirten Aethylene $CH_2:CHR$ erst bei höherer Temperatur[4].

Mit unterchloriger Säure (in wässriger Lösung) treten die Alkylene zu Glykolchlorhydrinen zusammen[5]:

$$CH_2:CH_2 + Cl\cdot OH = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot OH.$$

Von concentrirter bezw. rauchender Schwefelsäure werden die Alkylene gelöst; erwärmt man die mit Wasser versetzte Lösung, so erhält man einen Alkohol der Grenzreihe; der Effect dieser Reaction[6] besteht also in einer Wasseranlagerung:

$$CH_2:CH_2 + H_2O = CH_3\cdot CH_2\cdot OH;$$

man hat sie sich indessen derart vorzustellen, dass zunächst durch Addition von Schwefelsäure eine Alkylschwefelsäure:

$$CH_2:CH_2 + H_2SO_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$$

sich bildet[7], welche nun durch Wasser in Alkohol und Schwefelsäure gespalten wird (vgl. S. 203):

$$CH_3\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H + H_2O = CH_3\cdot CH_2\cdot OH + H_2SO_4.$$

Bei den Homologen des Aethylens bewirkt diese Reaction niemals die

---

[1] Markownikoff, Ann. **153**, 256. Ber. **2**, 660. — Vgl. auch Saytzeff, Ann. **179**, 296.

[2] Erlenmeyer, Ann. **139**, 228. — Butlerow, Ann. **145**, 274.

[3] Vgl. z. B. Morgan, Ann. **177**, 304. — Schorlemmer, Ann. **166**, 177; **199**, 139.

[4] Le Bel, Compt. rend. **85**, 852. [5] Carius, Ann. **126**, 197.

[6] Vgl. Goriainow u. Butlerow, Ann. **169**, 146.

[7] Berthelot, Ann. ch. [3] **43**, 391.

Bildung primärer, sondern stets diejenige secundärer oder tertiärer Alkohole, indem — gerade wie bei der Addition der Halogenwasserstoffsäuren (s. S. 443) — der saure Rest ($—SO_4H$ bezw. —OH) stets das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom aufsucht (vgl. S. 147—148). Von der in vielen Fällen daneben verlaufenden Polymerisirung der Alkylene wird noch die Rede sein (S. 445, 449, 452). Für die Ueberführung in Alkylschwefelsäuren bezw. Alkohole genügt bei einigen Alkylenen eine mit etwa dem halben Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure, andere werden von einer derart verdünnten Säure nicht verändert; auf dieses Verhalten können zuweilen vortheilhafte Trennungsmethoden der Alkylene gegründet werden (vgl. unter Amylene S. 450 u. 451).

Die Umwandlung der Alkylene in die zugehörigen Alkohole durch Wasseranlagerung erfolgt in einigen Fällen auch schon durch längere Einwirkung von verdünnter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur[1], z. B.:

$$(CH_3)_2C:CH_2 + H_2O = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_3.$$

Während die Lösung der niederen gasförmigen Alkylene in concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich langsam verläuft, erfolgt durch rauchende Schwefelsäure rasche Absorption, wobei z. B. aus Aethylen und Schwefelsäureanhydrid:

$$CH_2:CH_2 + 2SO_3 = \begin{array}{l} CH_2—O—SO_2 \\ | \qquad\qquad\quad > O \\ CH_2———SO_2 \end{array}$$

Carbylsulfat (vgl. Kap. 20) entsteht[2]. Man benutzt daher die rauchende Schwefelsäure in der Gasanalyse — z. B. bei der Analyse des Leuchtgases —, um die Alkylene zu absorbiren und durch die infolgedessen eintretende Volumverminderung des Gases den Gehalt an Alkylenen festzustellen. Wasserstoff, Sumpfgas und seine Homologen, Kohlenoxyd etc. werden von der rauchenden Schwefelsäure nicht absorbirt, wohl aber ausser den Alkylenen auch das Acetylen und seine Homologen und die aromatischen Kohlenwasserstoffe (Benzol etc.).

Mit organischen Säuren können Alkylene zu Alkylestern zusammentreten, z. B.:

$$(CH_3)_2C:CH\cdot CH_3 + OH\cdot CO\cdot CH_3 = \begin{array}{l}(CH_3)_2C\cdot CH_2\cdot CH_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad O\cdot CO\cdot CH_3\end{array};$$

mit Essigsäure verläuft diese Reaction sehr langsam, sehr viel rascher mit den Chlorsubstitutionsprodukten der Essigsäure[3].

Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd soll aus Aethylen nach Carius[4] in sehr geringer Menge Aethylenglykol gebildet werden:

$$CH_2:CH_2 + H_2O_2 = CH_2(OH)\cdot CH_2(OH).$$

Stickstofftetroxyd lagert sich an die Alkylene unter Bildung von Isonitroso-Nitraten an[5]:

---

[1] Butlerow, Ann. **180**, 245. [2] Regnault, Ann. **25**, 32.
[3] Konowalow, Ztschr. f. physik. Chem. **2**, 380. [4] Ann. **126**, 209.
[5] Guthrie, Ann. **116**, 248; **119**, 83; **121**, 116. — Wallach, Ann. **241**, 288; **248**, 161.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C \\ \| \\ (CH_3)CH\end{matrix} + N_2O_4 = \begin{matrix}(CH_3)_2C-O\cdot NO_2 \\ | \\ (CH_3)CH-NO\end{matrix} = \begin{matrix}(CH_3)_2C-O\cdot NO_2 \\ | \\ (CH_3)C{=}N\cdot OH\end{matrix};$$

auch Nitrosylchlorid bildet additionelle Verbindungen[1].

Mit Chlorschwefel (S_2Cl_2 und SCl_2) bilden die Alkylene ölige, nicht unzersetzt flüchtige Additionsprodukte[2].

Auch mit einigen Metallhaloïdsalzen, wie z. B. Eisenbromür, Platinchlorür und -bromür, Iridiumchlorid[3] vereinigen sich die Alkylene. Von Interesse sind die Verbindungen mit Platinchlorür, wie das Aethylenplatinchlorür[4] $C_2H_4.PtCl_2$; sie bilden sich auch beim Erwärmen von Platinchlorid mit Alkoholen, indem ein Theil des Alkohols zu Aldehyd oxydirt wird:

$$PtCl_4 + 2C_2H_6O = C_2H_4.PtCl_2 + C_2H_4O + H_2O + 2HCl,$$

und treten mit Chlorkalium zu schön krystallisirten gelben Doppelsalzen, wie z. B. $C_2H_4.PtCl_2 + KCl + H_2O$, zusammen.

Die Polymerisation der Alkylene — das Zusammentreten mehrerer Molecüle unter dem Einfluss condensirender Mittel, wie Schwefelsäure, Chlorzink, Fluorbor — ist bereits mehrfach erwähnt. Das Aethylen lässt sich nicht polymerisiren[5]; für seine Homologen ist der Polymerisationsvorgang hauptsächlich beim Isobutylen und Amylen untersucht worden (vgl. S. 449, 452). Es hat sich nachweisen lassen, dass die dimolecularen Produkte Glieder derselben Kohlenwasserstoffreihe sind; so besitzt z. B. das Diisobutylen die Structur $(CH_3)_2C{=}CH\cdot C(CH_3)_3$; seine Bildung unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure kann man derart interpretiren, dass aus einem Molecül Isobutylen durch Addition von Schwefelsäure eine Aetherschwefelsäure entsteht:

$$(CH_3)_2C:CH_2 + H_2SO_4 = (CH_3)_2C\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown SO_4H\end{matrix},$$

welche nun mit einem zweiten Molecül Isobutylen sich unter Wiederabspaltung von Schwefelsäure condensirt[6]:

$$(CH_3)_2C:CH_2 + SO_4H\cdot C(CH_3)_3 = H_2SO_4 + (CH_3)_2C:CH\cdot C(CH_3)_3.$$

Eine Polymerisation findet auch bei der Einwirkung von Aluminiumbromid (oder -chlorid) in Gegenwart von Bromwasserstoff (oder Chlorwasserstoff) statt. Indem daneben Grenzkohlenwasserstoffe entstehen, resultirt aus dem Aethylen das Kohlenwasserstoff-Bromaluminium[7]: eine dicke Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der Formel $AlBr_3.C_4H_8$ entspricht, und die von Wasser unter Bildung schwer flüchtiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe zersetzt wird.

Wie alle bisher besprochenen Reactionen als Anlagerungsprocesse an die doppelte Bindung der Alkylene erscheinen, so lässt sich auch das Verhalten bei der Oxydation unter diesem Gesichtspunkt auffassen.

---

[1] Tönnies, Ber. **12**, 169. — Wallach, Ann. **245**, 246.

[2] Guthrie, Ann. **113**, 270; **116**, 235; **119**, 90; **121**, 108. — Niemann, Ann. **113**, 288.

[3] Vgl. Chojnacki, Ztschr. Chem. **1870**, 419. — Sadtler, Bull. **17**, 54.

[4] Zeise, Pogg. **21**, 497; **40**, 234. — Griess u. Martius, Ann. **120**, 324. — Birnbaum, Ann. **145**, 67.

[5] Butlerow u. Goriainow, Ann. **169**, 146.

[6] Butlerow, Ann. **189**, 65. [7] Gustavson, J. pr. [2] **34**, 161.

Bei der Behandlung mit schwacher Permanganatlösung gehen die Alkylene in zweiwerthige Alkohole (Glykole, s. Kap. 20) über[1], indem zwei Hydroxylgruppen sich an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome anlagern, z. B.:

$$(CH_3)_2C:CH_2 + H_2O + O = (CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2(OH).$$

Bei energischerer Oxydation[2] bleiben diese schon mit Sauerstoff beladenen Kohlenstoffatome die Angriffspunkte; die Kette wird gesprengt (vgl. S. 432), und es entstehen Spaltungsstücke von niederer Kohlenstoffzahl, im obigen Fall z. B. Aceton $(CH_3)_2CO$ und Ameisensäure $H\cdot CO\cdot OH$ (nach vorhergehender Bildung von Oxyisobuttersäure $(CH_3)_2C(OH)\cdot CO\cdot OH$).

Bei der Oxydation in saurer Lösung werden zuweilen Produkte erhalten, deren Bildung diesem allgemeinen Oxydationsverlauf zu widersprechen scheint, z. B. Acetaldehyd aus Aethylen[3]. Es erklärt sich dies dadurch, dass die Glykole eine Wasserabspaltung erleiden (vgl. Kap. 20), durch welche z. B. aus Aethylenglykol $CH_2(OH)\cdot CH_2(OH)$ Acetaldehyd $CH_3\cdot CHO$ gebildet wird.

Einzelne Glieder.

Aethylen oder **Aethen** C_2H_4 (früher ölbildendes Gas, Elayl genannt) wurde zuerst 1795 von den holländischen Chemikern Deimann, Paets v. Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh eingehender untersucht[4]. Man gewinnt es am leichtesten durch Wasserabspaltung aus Aethylalkohol.

Darstellung: In einem Kolben von ca. 2 Liter Capacität erhitzt man ein Gemisch von 25 g absolutem Alkohol und 150 g concentrirter Schwefelsäure bis zum Eintritt einer lebhaften Gasentwickelung. Dann lässt man ein Gemisch von 1 Theil Alkohol und 2 Theilen Schwefelsäure so rasch zutropfen, dass die Gasentwickelung stetig anhält, der Kolbeninhalt aber nicht in zu starkes Schäumen geräth. Sollte nach längerer Entwickelung das Ueberschäumen nicht mehr zu hindern sein, so entleert man den Kolben und setzt die Entwickelung auf's Neue, wie oben angegeben, in Gang. Das Gas wird zur Absorption von Alkohol- und Aetherdämpfen mit concentrirter Schwefelsäure, dann zur Befreiung von schwefliger Säure mit Natronlauge gewaschen.

Das Aethylen — ein farbloses, leicht entzündliches Gas von eigenthümlichem, nicht unangenehmem, etwas süsslichem Geruch, das mit Sauerstoff heftig explodirende Gemenge bildet, — bedarf bei $+10^0$ zur Verflüssigung eines Druckes von 60 Atmosphären[5]. Es ist in Wasser und Weingeist nur wenig löslich; Wasser nimmt bei 0^0 0,25 Vol., Weingeist 3,59 Vol. auf[6]. Verflüssigtes Aethylen dient zur Erzielung sehr niedriger Temperaturen; lässt man es unter Atmosphärendruck sieden, so erreicht man eine Temperatur von -102 bis 103^0; lässt

[1] G. Wagner, Ber. **21**, 1230, 3359. — Vgl. ferner Markownikoff, Ber. **24**, 69. — G. Wagner, Ber. **24**, 1683.
[2] O. u. F. Zeidler, Ann. **197**, 243.
[3] Berthelot, Ann. **150**, 373.
[4] Vgl. Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. Chem. III. 646 (Braunschweig 1884).
[5] Cailletet, Compt. rend. **94**, 1224.
[6] Bunsen, Gasometr. Methoden. 2. Aufl. S. 217. (Braunschweig 1877.)

man es unter vermindertem Druck sieden, so kann man bis zu einer Temperatur von —150° herabsteigen.

Das Aethylen ist bis etwa 350° beständig; bei höherem Erhitzen wird es zersetzt unter Bildung von höheren Alkylenen, von Kohlenwasserstoffen der Paraffin-, der Acetylenreihe und der aromatischen Reihe[1]. Beim Durchschlagen von Inductionsfunken zerfällt es zunächst in Acetylen und Wasserstoff, dann in Kohlenstoff und Wasserstoff[2].

Propylen oder **Propen**, $CH_3 \cdot CH:CH_2$ (Methyläthylen), wird am zweckmässigsten durch Wasserabspaltung aus normalem Propylalkohol[3] mittelst Phosphorpentoxyd[4] oder durch Reduction von Allyljodid $CH_2:CH \cdot CH_2J$ mit nascirendem Wasserstoff[5] gewonnen. Auch Destillation von Glycerin mit Zinkstaub in grösseren Mengen wird zur Darstellung des Propylens empfohlen[6]. — Das Propylen verflüssigt sich unter einem Druck von 7—8 Athmosphären[7]. Wasser absorbirt bei 0° 0·45 Vol.[8]. — Dass der nach den obigen Methoden gewonnene Kohlenwasserstoff, welcher durch Vereinigung mit Brom ein bei 141—142° siedendes Dibromid liefert, die Constitution des Methyläthylens und nicht des Trimethylens $CH_2 \langle {}^{CH_2}_{} \rangle CH_2$ besitzt (vgl. S. 430), geht besonders daraus hervor, dass er sich sowohl aus dem normalen Propyljodid wie aus dem Isopropyljodid durch Einwirkung von alkoholischem Kali bildet[9]:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2J - HJ = \\ CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3 - HJ \;\; = \end{array}\right\} CH_3 \cdot CH:CH_2 .$$

Ueber das dem Propylen isomere Trimethylen vgl. Bd. II.

Butylene oder **Butene** C_4H_8:

1) Aethyläthylen $C_2H_5 \cdot CH:CH_2$ entsteht aus normalem primärem Butyljodid durch Einwirkung von alkoholischem Kali[10]:

$$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CHJ - HJ \quad = \quad C_2H_5 \cdot CH:CH_2 ,$$

durch Umsetzung zwischen Vinylbromid $CH_2:CHBr$ und Zinkäthyl[11]:

$$(C_2H_5)_2Zn + 2Br \cdot CH:CH_2 = ZnBr_2 + 2C_2H_5 \cdot CH:CH_2 ,$$

ferner bei der Zersetzung des normalen primären Butylamins mit salpetriger Säure[12]. Es vereinigt sich mit Jodwasserstoff[13] zu secundärem Butyljodid $C_2H_5 \cdot CHJ \cdot CH_3$, mit unterchloriger Säure[10] zu dem Chlorhydrin $C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$.

2) Normales (symmetrisches) Dimethyläthylen $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ wird aus secundärem Butyljodid durch Abspaltung von Jodwasserstoff:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3 - HJ \quad = \quad CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_3$$

erhalten[14]. Diese Bildungsweise des Kohlenwasserstoffs, ebenso wie seine Rückführ-

---

[1] Berthelot, Ann. ch. [4] 9, 442. — Norton u. Noyes, Jb. **1886**, 573. — Day, Jb. **1886**, 574.

[2] de Wilde, Bull. **6**, 267. [3] Friedel u. Silva, Compt. rend. **76**, 1595.

[4] Beilstein u. Wiegand, Ber. **15**, 1498.

[5] Berthelot u. Luca, Ann. **92**, 310. — Than, Ann. **123**, 189. — Erlenmeyer, Ann. **139**, 225. — Tollens u. Henninger, Ann. **156**, 156. — Linnemann, Ann. **161**, 54. — Gladstone u. Tribe, Ber. **6**, 1550. — Malbot, Ann. ch. [6] **19**, 358.

[6] Claus, Ber. **9**, 696; **18**, 2931. [7] Moltschanowsky, Ber. **22c**, 250.

[8] Than, Ann. **123**, 188. [9] Freund, Monatsh. **3**, 633.

[10] A. u. M. Saytzeff, J. pr. [2] **3**, 88. — Grabowsky u. Saytzeff, Ann. **179**, 330.

[11] Wurtz, Ann. **152**, 21. [12] V. Meyer, Ber. **10**, 136.

[13] Lieben u. Rossi, Ann. **158**, 166.

[14] de Luynes, Ann. **129**, 200. — Lieben, Ann. **150**, 108; **151**, 121.

barkeit in secundäres Butyljodid durch Wiederanlagerung von Jodwasserstoff, berechtigt dazu, ihm die Formel des normalen Dimethyläthylens zu ertheilen; denn die ausserdem mit diesen Reactionen zu vereinbarende Formel $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ ist schon für den bestimmt davon verschiedenen unter 1) angeführten Kohlenwasserstoff vergeben. Das normale Dimethyläthylen wurde auch durch Zersetzung von Bromhydrotiglinsäure mit kohlensaurem Natrium erhalten[1]:

$$C_4H_6Br \cdot CO \cdot ONa = C_4H_8 + NaBr + CO_2.$$

Unter den drei Butylenen ist es dasjenige, welches in seiner Structur die grösste Symmetrie zeigt; hierdurch erklärt es sich wohl, dass zu seiner Bildung eine besondere Tendenz besteht, und dass man es daher zuweilen in Reactionen erhält, welche bei normalem Verlauf zu seinen Isomeren führen sollten. So bildet es sich bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Methyljodid und Allyljodid[2], während hierbei die Entstehung des Aethyläthylens:

$$CH_3J + CH_2J \cdot CH : CH_2 + Na_2 = 2\,NaJ + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$$

zu erwarten wäre. Der Isobutylalkohol sollte durch Wasserabspaltung lediglich das unsymmetrische Dimethyläthylen:

$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot OH - H_2O \quad = \quad (CH_3)_2C : CH_2$$

liefern; aber man erhält daneben so beträchtliche Mengen des symmetrischen Dimethyläthylens[3], dass dieser Weg die gebräuchlichste Darstellungsweise für diesen Kohlenwasserstoff bietet. Man trennt das Gemisch durch Behandlung mit nicht ganz concentrirter Schwefelsäure, welche das unsymmetrische Dimethyläthylen auflöst, das symmetrische aber nicht aufnimmt; hat man mit Chlorzink gearbeitet, so ist der so erhaltene Kohlenwasserstoff mit Aethyläthylen verunreinigt[4]. Auch beim Erhitzen des Isobutyljodids mit Bleioxyd bildet sich symmetrisches Dimethyläthylen[5].

3. Unsymmetrisches Dimethyläthylen, Isobutylen $(CH_3)_2C : CH_2$. Bei der Behandlung des Isobutylalkohols mit Schwefelsäure[6] erhält man, wie eben ausgeführt wurde, diesen Kohlenwasserstoff gemengt mit dem symmetrischen Dimethyläthylen. Um ihn aus diesem Gemisch zu isoliren, kann man die Gase durch bei 0° gesättigte Jodwasserstoffsäure absorbiren und das so erhaltene Gemenge der Jodide $(CH_3)_2CJ \cdot CH_3$ und $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3$ in siedendes Wasser tropfen lassen; da das secundäre Butyljodid durch siedendes Wasser nicht zersetzt wird, das tertiäre Jodid aber unter Jodwasserstoffabspaltung zerfällt, so entwickelt sich jetzt reines Isobutylen[7]. Rein erhält man das Isobutylen ferner durch Behandlung von Isobutyljodür oder tertiärem Butyljodür mit alkoholischem Kali[8]:

$$\left.\begin{array}{l}(CH_3)_2CH \cdot CH_2J - HJ = \\ (CH_3)_2CJ \cdot CH_3 \ - HJ = \end{array}\right\} (CH_3)_2C : CH_2.$$

Das Isobutylen vereinigt sich mit Jodwasserstoff zu tertiärem Butyljodid, mit unterchloriger Säure zu einem Chlorhydrin $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot OH$; seine Lösung in mit $^1/_3$ Wasser verdünnter Schwefelsäure liefert bei der Zersetzung mit Wasser den tertiären Butylalkohol (vgl. S. 163)[8]. Diese Reactionen thun die Berechtigung seiner Auffassung als Isobutylen dar.

---

[1] Pagenstecher, Ann. **195**, 113. [2] Wurtz, Ann. **144**, 234; **152**, 21.

[3] Le Bel u. Greene, Bull. **29**, 306. — Konowaloff, Ber. **13**, 2395.

[4] FawORSKY u. Debout, J. pr. [2] **42**, 152. [5] Eltekoff, Ber. **13**, 2404.

[6] Puchot, Ann. ch. [5] **28**, 508. — Lermontoff, Ann. **196**, 117 Anm. — Konowaloff, Ber. **13**, 2396. — Hell u. Rothberg, Ber. **22**, 1738.

[7] Scheschukow, Ber. **19c**, 545.

[8] Butlerow, Ann. **144**, 19. Ztschr. Chem. **1870**, 238. Ber. **3**, 623. — Markownikoff, Ber. **2**, 660.

Zur Unterscheidung der drei bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Butylene benutzt man am bequemsten die Siedepunkte ihrer Dibromide. Das Bromid des Aethyläthylens $C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ siedet bei 165°, dasjenige des normalen Dimethyläthylens $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ bei 156°, das Isobutylenbromid $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2Br$ bei 148°.

Polymere des Isobutylens[1]: Von den Polymerisationsprodukten, in welche das Isobutylen durch Berührung mit condensirenden Mitteln wie Schwefelsäure und Chlorzink übergeführt wird, welche sich daher auch häufig statt seiner bei Reactionen wie z. B. der Wasserentziehung aus Isobutylalkohol direct bilden, sind die beiden einfachsten — das Isodibutylen C_8H_{16} und das Isotributylen $C_{12}H_{24}$ — isolirt worden (vgl. S. 445). Man erhält sie am besten, indem man Isobutylalkohol, dem 4—5 % Isobutylchlorid zugesetzt werden, mit Chlorzink unter Rückfluss erhitzt. Das Isodibutylen siedet bei 110—113° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 0·734. Es addirt mit Leichtigkeit 1 Mol. Chlorwasserstoff oder Jodwasserstoff; da bei der Oxydation mit Chromsäure als Hauptprodukte Aceton und Trimethylessigsäure auftreten, so ertheilt man ihm die Constitutionsformel:

$$(CH_3)_2C{=}CH \cdot C(CH_3)_3.$$

Isotributylen siedet bei 178—181° und besitzt bei 0° das spec. Gewicht 0·774.

Amylene oder **Pentene** C_5H_{10}.

Mit normaler Kohlenstoffkette sind zwei Amylene denkbar:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 \qquad CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3.$$

Propyläthylen. Symmetrisches Methyläthyläthylen.

Das symmetrische Methyläthyläthylen[2] ist aus dem Jodür des Diäthylcarbinols durch Jodwasserstoffabspaltung gewonnen:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CH_3 - HJ = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$$

und geht durch Jodwasserstoffanlagerung in das Jodür des Methylpropylcarbinols über:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3 + HJ = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3.$$

Hiermit identisch ist wohl das Amylen, welches bei der Zersetzung der Bromhydroäthylcrotonsäure durch Alkalien auftritt[3], und ein durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Chloroform[4] entstehendes Amylen. Auch das Amylen, welches aus Jodallyl und Zinkäthyl[5] erhalten wird und bei normalem Reactionsverlauf:

$$(C_2H_5)_2Zn + 2J \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 = ZnJ_2 + 2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$$

das Propyläthylen darstellen sollte, liefert durch Jodwasserstoffaufnahme das Jodür des Methylpropylcarbinols, ebenso ein normales Amylen[6], welches sich unter den Einwirkungsprodukten von Chlorzink auf gewöhnlichen Amylalkohol befindet (vgl. S. 451). Die Bildung des Methylpropylcarbinjodids kann offenbar nicht zur Auswahl zwischen den beiden normalen Amylenformeln dienen, da sie mit beiden vereinbar ist. Für das aus dem Gährungsamylalkohol entstehende normale Amylen ist indess die Formel des Propyläthylens wahrscheinlicher, da bei seiner Oxydation Buttersäure und Bernsteinsäure neben Ameisensäure erhalten werden[7]; andererseits sprechen freilich einige

[1] Butlerow, Ann. **189**, 44. Ber. **15**, 1575. Jb. **1879**, 364. — Butlerow u. Goriainow, Ber. **6**, 561. — Lermontow, Ann. **196**, 116. — Puchot, Ann. ch. [5] **28**, 529. — Malbot u. Gentil, Ann. ch. [6] **19**, 370. — Dobbin, Journ. Soc. **37**, 239.

[2] Wagner u. Saytzeff, Ann. **175**, 373; **179**, 302, 313.

[3] Fittig, Ann. **200**, 29.

[4] Rieth u. Beilstein, Ann. **124**, 245.

[5] Wurtz, Ann. **127**, 55; **148**, 131.

[6] Wischnegradsky, Ann. **190**, 346.

[7] O. u. F. Zeidler, Ann. **197**, 253.

Beobachtungen über das Verhalten des aus seinem Dibromid $C_5H_{10}Br_2$ durch die Reaction:

$$C_5H_{10}Br_2-2HBr = C_5H_8$$

erhältlichen Pentins[1] für die Auffassung als Methyläthyläthylen.

Von Amylenen mit verzweigter Kohlenstoffkette lässt die Theorie drei Isomere voraussehen:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH:CH_2 \qquad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:CH\cdot CH_3 \qquad CH_2:C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Isopropyläthylen. Trimethyläthylen. Unsymm. Methyläthylätylen.

Da der gewöhnliche Amylalkohol (vgl. S. 164) ein Gemenge der beiden Alkohole:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot CH_2(OH) \quad \text{und} \quad CH_2(OH)\cdot CH\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

darstellt, so sollte man erwarten, durch Wasserabspaltung (bezw. aus seinem Jodür durch Jodwasserstoffabspaltung) ein Gemenge von Isopropyläthylen und unsymmetrischen Methyläthyläthylen zu erhalten.

Geht man von dem Jodür aus und unterwirft dieses der Einwirkung des alkoholischen Kalis[2], so entspricht die Zusammensetzung des resultirenden, bei 23—27° siedenden Kohlenwasserstoffgemisches in der That dieser Erwartung[3]. Aus dem Gemisch lässt sich das Isopropyläthylen $(CH_3)_2CH\cdot CH:CH_2$ ohne grosse Mühe rein abscheiden, da es viel weniger reactionsfähig, als sein Begleiter — das Methyläthyläthylen — ist; behandelt man das Gemenge mit Schwefelsäure (2 Vol. conc. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O), so wird letzteres gelöst, während das Isopropyläthylen ungelöst bleibt; ebenso bleibt es bei der Einwirkung von Jodwasserstoff bei —20° unverändert, während das Methyläthyläthylen schon bei dieser niederen Temperatur in tertiäres Amyljodid übergeführt wird. Bei Zimmertemperatur fixirt auch das Isopropyläthylen Jodwasserstoff, um in das Jodid des Methylisopropylcarbinols überzugehen:

$$(CH_3)_2CH\cdot CH:CH_2 + HJ = (CH_3)_2CH\cdot CHJ\cdot CH_3;$$

hieraus, sowie aus der Verwandlung seines Dibromids in Isopropylacetylen:

$$(CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CH_2Br-2HBr = (CH_3)_2CH\cdot C\,⋮\,CH$$

wird seine Constitution gefolgert.

Das unsymmetrische Methyläthyläthylen $(CH_3)(C_2H_5)C:CH_2$ entsteht aus dem Jodür des activen Amylalkohols durch Jodwasserstoffabspaltung[4]:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2J-HJ = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>C:CH_2 .$$

und vereinigt sich, wie eben bemerkt, sehr leicht mit Jodwasserstoff zu tertiärem Amyljodid:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>C:CH_2 + HJ = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\cdot CH_2\end{matrix}\!\!>CJ\cdot CH_3 .$$

Von dem aus dem Gährungsamyljodür entstehenden Amylengemisch wesentlich verschieden ist indessen das bei 22—45° siedende Reactionsprodukt, welches man bei

[1] ELTEKOFF, Ber. **10**, 1905, 2057. [2] FLAWITZKY, Ann. **179**, 347.
[3] WISCHNEGRADSKY, Ann. **190**, 351. — ELTEKOFF, Ber. **10**, 707.
[4] LE BEL, Jb. **1876**, 347.

der Einwirkung von Chlorzink auf das Fuselöl erhält[1], und welches das „käufliche Amylen“ darstellt. Es geht dies schon daraus hervor, dass man aus demselben ein bei 35—38° siedendes Produkt herausfractioniren kann, während die Siedepunkte des Isopropyläthylens und unsymmetrischen Methyläthyläthylens niedriger liegen (vgl. die Tabelle Nr. 24 auf S. 441). Dieses käufliche oder gewöhnliche Amylen[2] enthält nicht nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe, sondern auch beträchtliche Mengen von Pentan; dass ein Amylen mit normaler Kohlenstoffkette darin vorkommt, ist schon S. 449 erwähnt. Dieses normale Amylen und das Pentan bilden denjenigen Theil des käuflichen Amylens, welcher durch Behandlung mit Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O) bei niederer Temperatur **nicht** in Lösung geht. Das Isopropyläthylen dagegen — das directe Wasserabspaltungsprodukt des inactiven Amylalkohols:

$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH - H_2O = (CH_3)_2CH \cdot CH : CH_2,$$

welches bei glattem Reactionsverlauf das Hauptprodukt sein sollte, da doch der inactive Amylalkohol den Hauptbestandtheil des Fuselöls bildet, — kommt, wenn überhaupt, so jedenfalls nur in geringer Menge darin vor[3]; es erleidet unter dem Einfluss des Chlorzinks eine Umlagerung in Trimethyläthylen $(CH_3)_2C : CH(CH_3)$:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH : CH_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C : CH \cdot CH_3 ;$$

auch hier also besteht eine Tendenz zur Bildung desjenigen Isomeren, dessen Molecül die grösste Zahl gleichartiger Gruppen (Methylgruppen) in möglichst gleichförmiger Vertheilung enthält (vgl. norm. Dimethyläthylen S. 448). Dieses Trimethyläthylen bildet zugleich mit dem aus dem activen Amylalkohol gebildeten unsymmetrischen Methyläthyläthylen den bei obiger Behandlung mit Schwefelsäure in Lösung gehenden Antheil des käuflichen Amylens. Es ergiebt sich dies daraus, dass bei der Zersetzung der schwefelsauren Lösung mit Wasser der tertiäre Amylalkohol (Darstellungsmethode desselben, vgl. S. 166), in fast theoretischer Menge gebildet wird:

$$(CH_3)_2C : CH \cdot CH_3 + H_2O = (CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3 ;$$

die Entstehung desselben könnte freilich lediglich auf das unsymmetrische Methyläthyläthylen zurückgeführt werden:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C - CH_2 \cdot CH_3 + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C(OH) - CH_2 \cdot CH_3 ;$$

dem widerspricht aber, dass das aus dem käuflichen Amylen durch die Reactionen:

$$C_5H_{10} + Br_2 = C_5H_{10}Br_2, \qquad C_5H_{10}Br_2 + 2H \cdot OH = C_5H_{10}(OH)_2 + 2HBr$$

gewinnbare Amylenylykol $C_5H_{10}(OH)_2$ bei der Oxydation Oxyisobuttersäure $(CH_3)_2C(OH) \cdot CO \cdot OH$ liefert[4], welch' letztere sich nicht aus dem Glykol des Methyläthyläthylens:

$$\begin{matrix} CH_2(OH) \\ CH_3 \end{matrix} \rangle \underset{\displaystyle OH}{\overset{}{C}} - CH_2 \cdot CH_3 ,$$

wohl aber aus demjenigen des Trimethyläthylens:

$$(CH_3)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$$

bilden kann.

---

[1] Balard, Ann. ch. [3] **12**, 320. — Wurtz, Ann. **128**, 225 u. 316. — Bauer, J. pr. **84**, 257. — Etard, Compt. rend. **86**, 488.

[2] Vgl. besonders Wischnegradsky, Ann. **190**, 328.

[3] Vgl. Eltekoff, Ber. **10**, 1904. [4] Wurtz, Ann. ch. [3] **55**, 458.

Reines Trimethyläthylen soll aus dem tertiären Amylalkohol durch Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen[1]; aus dem tertiären Amyljodür erhält man durch Einwirkung von alkoholischem Kali ein Gemenge von Trimethyläthylen und unsymmetrischem Methyläthyläthylen[2]:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\Big\rangle CJ\cdot CH_2\cdot CH_3 - HJ = \left\langle \begin{matrix} \nearrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\Big\rangle C:CH\cdot CH_3 \\ \searrow \begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\Big\rangle C\cdot CH_2\cdot CH_3 \end{matrix} \right. .$$

Nach Wurtz[3] entstände bei der Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol auch Hexylen in erheblicher Menge. Bei Anwendung von reinem Amylalkohol tritt indess, selbst wenn man in sehr grossem Massstab arbeitet, wie uns Herr Dr. A. Bannow — Leiter der Kahlbaum'schen Fabrik in Berlin — freundlichst mittheilt, niemals Hexylen auf. Jene Angabe dürfte sich nach Dr. Bannow's Vermuthung möglicherweise so erklären, dass der von Wurtz verarbeitete Amylalkohol etwas Hexylalkohol enthalten hat, welcher in Form von Fettsäureestern zuweilen im rohen Fuselöl vorkommt.

Polymere des gewöhnlichen Amylens[4]: Das Amylen polymerisirt sich sehr leicht. Schon bei 0° liefert es unter der Einwirkung einer mit dem halben Volum Wasser verdünnten Schwefelsäure das Diamylen $C_{10}H_{20}$, eine angenehm obstartig riechende Flüssigkeit, welche bei 153—156° siedet; in ätherischer Lösung lässt sich das Diamylen mit Brom bei —17° zu einem Dibromid $C_{10}H_{20}Br_2$ vereinigen, während bei höherer Temperatur stets Bromwasserstoffentwickelung eintritt. Aus den Umwandlungsprodukten des Amylens durch Chlorzink ist ferner Triamylen $C_{15}H_{30}$ (Siedepunkt 245—248°) isolirt worden, welches ebenfalls bei niederer Temperatur sich mit Brom zu einem Dibromid $C_{15}H_{30}Br_2$ vereinigt. Die Constitution dieser Kohlenwasserstoffe ist noch nicht ermittelt.

Höhere Alkylene. In der Tabelle Nr. 24 auf S. 441 sind die physikalischen Constanten für eine Reihe von höheren Alkylenen der normalen Structur $R\cdot CH:CH_2$ aufgeführt. Es sei bemerkt, dass allerdings für das Hexylen und Heptylen die normale Structur noch nicht sicher begründet ist; diese Kohlenwasserstoffe wurden aus Chloriden $C_nH_{2n+1}Cl$, die aus Petroleumfractionen durch Chlorirung erhalten waren, durch Chlorwasserstoffabspaltung gewonnen; für ihre Zugehörigkeit zum Typus $R\cdot CH:CH_2$ spricht der Umstand, dass sie sich nicht mit rauchender Salzsäure in der Kälte vereinigen (vgl. S. 443). Die weiter dort aufgeführten Kohlenwasserstoffe: Octylen, Do-, Tetra-, Hexa- und Octa-decylen sind aus den normalen primären Alkoholen gewonnen worden und können daher als sicher normal constituirt betrachtet werden.

Die höchsten Glieder der Alkylenreihe, welche bisher bekannt geworden sind, wurden aus den Wachsarten erhalten. Durch Destillation des chinesischen Wachses wurde das Ceroten $C_{27}H_{54}$ (oder $C_{26}H_{52}$?) als paraffinähnliche Masse vom Schmelzpunkt 57—58°, durch Destillation des Bienenwachses das Melen $C_{30}H_{60}$ (oder $C_{31}H_{62}$?) vom Schmelzpunkt 62° gewonnen[5]. Sie verdanken ihre Entstehung offenbar einer Spaltung der Fettsäureester (Cerotinsäure-Cerylester bezw. Palmitinsäure-myricylester, vgl. S. 362) in freie Säure und Alkylen (vgl. S. 360). In Alkohol sind sie nur noch wenig löslich.

---

[1] Eltekoff nach Beilstein, Handb. d. org. Chem. I. 146 (2. Aufl. Hamburg u. Leipzig 1886).

[2] Wagner, Ber. **21**, 1234. — Kondakow, Ber. **22c**, 251. [3] Ann. **128**, 316.

[4] Berthelot, Ann. **128**, 314. — Bauer, J. pr. **84**, 257. Ann. **137**, 249. — Erlenmeyer, Ztschr. Chem. **1865**, 362. — Schneider, Ann. **157**, 207. — Eltekoff, Ber. **11**, 991. — Wischnegradsky, Ber. **8**, 434.

[5] Brodie, Ann. **67**, 210; **71**, 156.

II. Die Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_nH_{2n-2}. Acetylen-Reihe.

Das **Acetylen** oder **Aethin** (vgl. S. 97 Anm.) $C_2H_2 = CH{:}CH$ — das Anfangsglied dieser Reihe und der Prototyp aller Verbindungen mit dreifacher Kohlenstoffbindung — wurde zwar schon 1836 von E. Davy[1] beobachtet, als er die bei einem Versuch der Kaliumdarstellung aus Weinstein und Kohlepulver erhaltene graubraune Masse mit Wasser zersetzte. Die eigentliche Charakterisirung dieses gasförmigen Kohlenwasserstoffs, welcher durch die Einfachheit seiner Zusammensetzung, durch seine Darstellbarkeit in directer Synthese aus den Elementen und durch die Eigenartigkeit seiner Eigenschaften das Interesse fesselt, datirt indessen erst von einer Reihe wichtiger Untersuchungen, welche Berthelot[2] 1859 begann. Berthelot zeigte, dass das Acetylen zu den beständigsten Kohlenwasserstoffen gehört; denn es bildet sich aus den meisten organischen Verbindungen unter dem fortgesetzten Einfluss der Rothglühhitze, so z. B. aus Aethylen, Methyl- und Aethylalkohol, Aldehyd, besonders reichlich aus Aether; es findet sich daher im Leuchtgas, wenn auch nur in geringer Quantität (0·06—0·07 Vol.-Proc.[3]). Nicht weniger allgemein ist seine Bildung durch unvollständige Verbrennung, d. h. bei der Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen unter solchen Bedingungen, dass der zugeführte Sauerstoff nicht für die vollständige Oxydation zu Kohlensäure und Wasser genügt; die Gase, welche von einer zurückgeschlagenen Flamme des Bunsen'schen Brenners geliefert werden[4], enthalten daher eine viel bedeutendere Menge an Acetylen als das Leuchtgas selbst (etwa 0·75—0·80 Vol.-Proc.[5]).

Wie die Beobachtung dieser Entstehungsweisen, so rührt auch die Synthese des Acetylens aus Kohlenstoff und Wasserstoff von Berthelot her. Die Einwirkung der höchsten durch Heizung erreichbaren Hitzegrade genügt zur Vereinigung der beiden Elemente nicht; in einem Versuch, bei welchem Kohle im Wasserstoffstrom so hoch erhitzt wurde, dass das die Kohle enthaltende Porcellanrohr weich wie Glas wurde, entstand keine Spur von Acetylen. Bei den durch Elektricität erreichbaren höheren Temperaturen wird die Synthese indess ausführbar. Wenn man durch eine Glocke, in welcher zwischen zwei Kohlepolen ein elektrischer Lichtbogen erzeugt wird, einen Wasserstoffstrom leitet, so ist dem austretenden Wasserstoff von Beginn des Versuches an Acetylen beigemengt. Durch diese Bildungsweise wird das

---

[1] Ann. **23**, 144.

[2] Ann. ch. [3] **67**, 52; [4] **9**, 385, 413, 418, 421, 426, 428; [4] **13**, 143; [5] **10**, 365.

[3] Blochmann, Ann. **173**, 171.

[4] vgl. Rieth, Zeitschr. Chem. **1867**, 598.

[5] Blochmann, Ann. **173**, 178.

Acetylen zum Ausgangspunkt in den synthetischen Processen der organischen Chemie; von ihm kann man durch Wasserstoffzufuhr zum Aethylen C_2H_4 (vgl. S. 457), vom Aethylen durch Wasseranlagerung zum Aethylalkohol C_2H_6O (vgl. S. 143, 156) und weiter auf mannigfachen Wegen zu Verbindungen von stets wachsender Complication fortschreiten. Das Acetylen ist der einzige Kohlenwasserstoff, welcher durch directe Vereinigung der Elemente erhalten werden konnte.

Das Acetylen bildet sich ferner bei der Elektrolyse von Fumar- oder Maleïnsäure[1]:

$$\begin{matrix} CH\cdot CO_2H \\ \| \\ CH\cdot CO_2H \end{matrix} = \underbrace{\begin{matrix} CH \\ \vdots \\ CH \end{matrix} + 2CO_2}_{+\text{ Elektrode}} + \underbrace{H_2}_{-\text{ Elektrode}},$$

beim Erhitzen von Chloroform mit Kaliumamalgam[2]:

$$2CHCl_3 + 6Na = CH:CH + 6NaCl,$$

ebenso aus Jodoform CHJ_3 unter der Einwirkung fein vertheilter Metalle[3].

Durch Abspaltung von Bromwasserstoff entsteht es aus dem Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$ unter intermediärer Bildung von Bromäthylen[4] C_2H_3Br (Vinylbromid, vgl. S. 471):

$$CH_2Br\cdot CH_2Br - HBr = CH_2:CHBr$$
$$CH_2:CHBr - HBr = CH:CH.$$

Die letztere Bildungsweise ist diejenige, welche gewöhnlich zur Darstellung des Acetylens benutzt wird[5]. Man lässt Aethylenbromid in eine unter Rückfluss siedende alkoholische Alkalilösung tropfen; das entweichende Gas ist ein Gemenge von Acetylen und Vinylbromid. Wenn man bei der Reaction die Gegenwart von Wasser möglichst ausschliesst, so erhält man ein Gas, welches an Vinylbromid verhältnissmässig arm ist. Es ist daher zweckmässig, statt einer alkoholischen Lösung von Aetzkali eine Lösung von metallischem Natrium in absolutem Alkohol (50 g Na in 500 ccm Alkohol für 100 g Aethylenbromid) zu verwenden. Das entwickelte Gas leitet man durch zwei, in einer Kältemischung befindliche Waschflaschen mit absolutem Alkohol, in welchen das Vinylbromid grösstentheils absorbirt wird, und fängt es dann über Kochsalzlösung auf, da Acetylen in Kochsalzlösung weniger löslich als in Wasser ist[6]. — Man bedient sich ferner zur Darstellung des Acetylens seiner Bildung bei der Verbrennung des Leuchtgases unter ungenügendem Luftzutritt. Lässt man ein kleines Gasflämmchen innerhalb einer Metallröhre brennen[7], welche nach Art des inneren Rohres des Liebig'schen Kühlers in einem Glasmantel steckt und durch Wasser abgekühlt wird, und saugt vom oberen Ende der Metallröhre mittelst der Wasserluftpumpe die Gase durch Cylinder ab, welche eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung enthalten, so erhält man in letzteren einen Niederschlag

[1] Kekulé, Ann. **131**, 85. [2] Kletzinsky, Ztschr. Chem. **1866**, 127.
[3] Cazeneuve, Compt. rend. **97**, 1371.
[4] Sawitsch, Compt. rend. **52**, 157. — Miasnikow, Ann. **118**, 330.
[5] vgl. Sabanejeff, Ann. **178**, 109. — Zeisel, Ann. **191**, 368. — de Forcrand, Compt. rend. **104**, 697.
[6] Nach Privatmittheilungen von L. Gattermann.
[7] Diese Versuchsanordnung rührt von Sandmeyer (Privatmittheilung) her; über andere Apparate vgl. Jungfleisch, Compt. rend. **90**, 864. — Schlegel, Ann. **226**, 153

der unten beschriebenen Kupferverbindung; aus dem Acetylenkupfer kann man das Acetylen durch Erwärmen mit Salzsäure (nicht aber mit Schwefelsäure) wieder frei machen, erhält aber auf diese Weise ebenfalls ein mit Vinylchlorid (C_2H_3Cl) verunreinigtes Gas[1]. Sehr reines Acetylen gewinnt man durch Zersetzung der Kupferverbindung mittelst Cyankalium[2].

Das Acetylen ist ein farbloses Gas; es besitzt, wie wir an einer Probe des reinen — aus der Kupferverbindung durch Cyankalium abgeschiedenen — Gases feststellten, einen unangenehmen, lauchartigen, nicht durchdringenden Geruch. Man begegnet häufig der Ansicht, dass der eigenthümliche Geruch, durch welchen man im Laboratorium oft auf das Vorhandensein zurückgeschlagener Flammen aufmerksam wird, vom Acetylen herrühre; der Geruch des Acetylens ist indessen durchaus verschieden davon. Das Acetylen brennt mit intensiv leuchtender und russender Flamme. Bei 18° löst Wasser etwa das gleiche Volum, Chloroform und Benzol etwa das vierfache, Eisessig und absoluter Alkohol etwa das sechsfache Volum. Bei 18° wird das Acetylen durch einen Druck von 83 Atmosphären zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet, welche bei 0° das spec. Gew. 0·451 besitzt und in Wasser beträchtlich löslich ist[3].

Diejenige Eigenschaft, welche das Acetylen besonders charakterisirt, ist seine Fähigkeit zur Bildung von Metallverbindungen[4], die durch heftige Explosivität ausgezeichnet sind. Besonders wichtig ist die Kupferverbindung, welche man als bräunlichrothen, amorphen Niederschlag erhält, wenn Acetylen durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung streicht; ihre Bildung giebt ein einfaches Mittel an die Hand, das Acetylen in Gasgemischen zu erkennen und aus denselben zu isoliren (vgl. oben die Darstellung durch unvollständige Verbrennung des Leuchtgases); mit Hülfe dieser Kupferverbindung konnte Acetylen noch in Gasgemischen nachgewiesen werden, welche nur 0·01% enthielten. Im trockenen Zustand detonirt sie bei gelindem Erhitzen, aber auch durch Schlag. Viel explosiver noch ist die Silberverbindung: ein weisser, lichtempfindlicher Niederschlag, der sich beim Einleiten von Acetylen in ammoniakalische Silbernitratlösung bildet. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen entspricht den Formeln:

$$C_2H_2Cu_2O \quad \text{und} \quad C_2H_2Ag_2O.$$

Ihrer empirischen Zusammensetzung nach könnten sie demnach als Molecularverbindungen des Acetylens mit Metalloxyden angesehen werden; doch hat man zweifellos in ihnen Metallatome direct an Kohlenstoffatome gebunden anzunehmen, entsprechend den Structurformeln:

---

[1] vgl. Zeisel, Ann. **191**, 368; über Beimengung von Polyacetylenen vgl. Römer, Ann. **233**, 182.

[2] vgl. Baeyer, Ber. **18**, 2273.

[3] Cailletet, Compt. rend. **85**, 851. — Ansdell, Jb. **1879**, 68.

[4] Berthelot, Ann. ch. [4] **9**, 385. — Behrend, Ann. **135**, 258. — Blochmann, Ann. **173**, 174. — Bassett, Ztschr. Chem. **1869**, 314.

$$\begin{matrix} C-Cu \\ \| \quad | \\ C-Cu \end{matrix} + H_2O \qquad \begin{matrix} C-Ag \\ | \\ C-Ag \end{matrix} + H_2O$$

oder vielleicht:

$$\begin{matrix} CH \\ ||| \\ C-Cu-Cu-OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH \\ ||| \\ C-Ag-Ag-OH. \end{matrix}$$

Die Ersetzbarkeit durch Metallatome ist nämlich eine charakteristische Eigenschaft der an einem dreifach gebundenen Kohlenstoffatom haftenden Wasserstoffatome. Es geht dies besonders deutlich aus der Zusammensetzung der Silberverbindung C_3H_3Ag hervor, welche das Allylen — das nächste Homologe des Acetylens (vgl. S. 460—461) — bildet; man kann diese Verbindung nicht anders als durch die Formel:

$$AgC \vdots C \cdot CH_3$$

deuten. Es lässt sich ferner dafür die Einwirkung der Alkalimetalle auf das Acetylen anführen. Erhitzt man Natrium gelinde in einem abgeschlossenen Acetylenvolum, so verschwindet das Acetylen, und es bleibt ein Gasvolum zurück, welches ungefähr die Hälfte des ursprünglichen Volums ausmacht und hauptsächlich aus Wasserstoff besteht; das Natrium bedeckt sich mit einer bräunlichen Kruste und diese Substanz lässt bei der Behandlung mit Wasser das Acetylen wieder entstehen; man darf daher diese Einwirkung des Natriums auf das Acetylen durch die Gleichung darstellen:

$$C_2H_2 + Na = C_2HNa + H.$$

Reagirt Natrium bei höherer Temperatur (dunkler Rothgluth) auf Acetylen, so bleibt das Gasvolum während der Operation ziemlich unverändert und besteht nach Beendigung derselben fast ausschliesslich aus Wasserstoff; es bildet sich unter theilweiser Zerstörung des Acetylens eine schwarze, kohlige Masse, die mit Wasser Acetylen regenerirt, und in der demnach eine Dinatriumverbindung des Acetylens:

$$C_2H_2 + Na_2 = C_2Na_2 + H_2$$

vorzuliegen scheint.

Eine Reihe halogenhaltiger Metallverbindungen ist erhalten worden, indem man Acetylen durch Lösungen von Kupferchlorür in Chlorkalium, Chlorsilber in Ammoniak etc. leitete; ihre Zusammensetzung ist indessen nicht durch die Analyse ermittelt.

Wenn vorher auf die grosse Beständigkeit des Aetylens gegen hohe Temperaturen hingewiesen wurde, durch welche seine Entstehung in vielen pyrogenen Processen möglich wird, so muss jetzt hinzugefügt werden, dass diese Beständigkeit nur dann dem Acetylen eigen ist, wenn es mit einer grossen Menge fremder Gase — wie z. B. bei seiner Synthese (vgl. S. 453) mit einem grossen Ueberschuss von Wasserstoff — gemischt ist. Acetylen für sich, durch eine hellrothglühende Röhre geleitet, zerfällt wieder fast vollständig in seine Elemente: Kohlenstoff und Wasserstoff. Wird es dagegen längere Zeit der beginnenden Rothgluth ausgesetzt, so erleidet es eine sehr bemerkenswerthe Polymerisation zu

flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen; das Hauptprodukt ist in diesem Falle das Benzol C_6H_6 — der wichtigste Repräsentant der aromatischen Kohlenwasserstoffe —, welches durch Zusammentritt von drei Acetylenmolecülen zu einem sechsgliedrigen Ringsystem entsteht:

HC≡CH, HC≡CH, HC≡CH = Ring aus CH, CH, CH, CH, CH, CH bezw. CH CH CH CH CH CH.

Dieser von Berthelot entdeckte Process stellt einen der wichtigsten Uebergänge von der aliphatischen in die aromatische Reihe dar. — Auch unter dem Einfluss einer längeren Elektrisirung[1] condensirt sich das Acetylen zu flüssigen und festen hornartigen Produkten von gleicher Zusammensetzung, die aber verschieden von den durch die Einwirkung der Hitze entstehenden Produkten sind, und deren Natur noch nicht erkannt ist.

Als ungesättigte Verbindung ist das Acetylen natürlich zu einer Reihe von Additions-Reactionen befähigt; durch Hinzutritt von zwei einwerthigen Gruppen kann die dreifache Kohlenstoffbindung in eine doppelte:

$$CH \equiv CH + 2X = CHX = CHX,$$

durch Hinzutritt von vier einwerthigen Gruppen in eine einfache übergeführt werden:

$$CH \equiv CH + 4X = CHX_2{-}CHX_2.$$

So entsteht, wenn man das Acetylenkupfer mit nascirendem Wasserstoff in alkalischer Flüssigkeit behandelt, oder wenn man ein Gemenge von Acetylen mit Wasserstoff erhitzt, durch Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen das Aethylen (Berthelot):

$$CH⋮CH + H_2 = CH_2:CH_2;$$

in Gegenwart von Platinschwarz aber vereinigt sich das Acetylen schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch mit Wasserstoff zu Aethan[2]:

$$CH⋮CH + 4H = CH_3{\cdot}CH_3.$$

Chlor wirkt auf Acetylen bei Lichtabschluss nicht ein[3]. Im Lichte erfolgt zunächst sehr langsame Vereinigung zu Dichloräthylen:

$$CH⋮CH + Cl_2 = CHCl:CHCl,$$

dann bedeutend raschere Reaction unter Bildung von Tetrachloräthan[4]:

$$CHCl:CHCl + Cl_2 = CHCl_2{\cdot}CHCl_2.$$

Gemische von unreinem Acetylen und Chlor explodiren bei Lichtzutritt sehr heftig unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Chlor-

[1] A. u. P. Thénard, Compt. rend. **78**, 219. — de Wilde, Ber. **7**, 357.
[2] de Wilde, Ber. **7**, 353. [3] Schlegel, Ann. **226**, 154.
[4] Römer, Ann. **233**, 214.

wasserstoff. — Aus Acetylen und **Brom**[1] kann man, wenn man das Brom in verdünnter Lösung anwendet und stets für das Vorhandensein von überschüssigem Acetylen sorgt, das Dibromid CHBr : CHBr erhalten; ohne Verdünnungsmittel erhält man das Tetrabromid $CHBr_2 \cdot CHBr_2$ (neben geringen Mengen von Tribromäthylen $CHBr : CBr_2$). — Mit **Jod** lässt sich das Acetylen zu Dijodäthylen $C_2H_2J_2$ vereinigen[1]. (Vgl. Kap. 19, Dihalogenderivate der ungesättigten Kohlenwasserstoffe).

Die **Halogenwasserstoffsäuren** vereinigen sich ebenfalls mit dem Acetylen. Durch Fixirung eines Moleculs können Monohalogen-Substitutionsprodukte des Aethylens entstehen:

$$CH \vdots CH + HCl = CH_2 : CHCl;$$

auf diese Reaction ist wohl die Bildung des Vinylchlorids bei der Zersetzung des Acetylenkupfers mit Salzsäure (vgl. S. 455) zurückzuführen. Durch Aufnahme von zwei Molecülen bilden sich unsymmetrische Dihalogensubstitutionsprodukte des Aethans, z. B.:

$$CH \vdots CH + 2HJ = CH_3 \cdot CHJ_2.$$

Durch Aufnahme von **Wasser** entsteht aus dem Acetylen der Acetaldehyd:

$$CH \vdots CH + H_2O = CH_3 \cdot CHO;$$

diese Reaction vollzieht sich, wenn man Acetylen mit einer wässrigen Lösung von Bromquecksilber in Berührung lässt[2]. (Näheres über die Wirkungsweise des Quecksilbersalzes vgl. bei Allylen, S. 461).

Wenn man vom Acetylen aus in der Reihe C_nH_{2n-2} zu Gliedern mit höherer Kohlenstoffzahl aufsteigt, so sind, wie schon früher (S. 431) erwähnt wurde, zwei Klassen von Kohlenwasserstoffen zu unterscheiden. Die eine Klasse ist durch das einmalige Vorkommen einer dreifachen Bindung charakterisirt; ihre Glieder sind **wahre Homologe des Acetylens** und werden mit ihrem Stammkörper vielfache Analogien zeigen. Die zweite Klasse umfasst Kohlenwasserstoffe, deren Molecüle zweimal je eine doppelte Bindung aufweisen, und deren Verhalten daher mehr an dasjenige der Aethylenkohlenwasserstoffe erinnern wird. Nach Baeyer (vgl. S. 436) drückt man das Vorkommen der dreifachen Bindung durch die Silbe „in", dasjenige der Doppelbindung durch die Silbe „en" aus; demzufolge kann man die Acetylenhomologen als „... in-Reihe", die isomeren Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen als „.... dien-Reihe" bezeichnen.

A. Homologe des Acetylens (... in-Reihe). Unter ihnen hat man wiederum zwei Unterabtheilungen von einander zu sondern, je nachdem nur ein Wasserstoffatom des Acetylens oder beide durch Alkylreste (R) vertreten sind:

$$R \cdot C \equiv C \cdot H \quad \text{und} \quad R \cdot C \equiv C \cdot R_I.$$

---

[1] Sabanejeff, Ann. 178, 112. — Paternò u. Peratoner, Ber. **24c**, 152.

[2] Kutscherow, Ber. **14**, 1540.

a) Einfach alkylirte Acetylene. Zu ihrer Gewinnung kann man von den gesättigten Aldehyden ausgehen[1]; man ersetzt ihr Sauerstoffatom durch zwei Atome Chlor (bezw. Brom), indem man sie mit Phosphorpentachlorid (bezw. PCl_3Br_2) behandelt:

$$C_3H_7\cdot CH_2\cdot CHO + PCl_5 = POCl_3 + C_3H_7\cdot CH_2\cdot CHCl_2;$$

diesen Dichloriden wird nun durch Behandlung mit alkoholischem Kali Chlorwasserstoff entzogen, wodurch sich unter intermediärer Bildung eines Monochloralkylens das Acetylen-Homologe bildet:

$$C_3H_7\cdot CH_2\cdot CHCl_2 - HCl = C_3H_7\cdot CH:CHCl$$
$$C_3H_7\cdot CH:CHCl - HCl = C_3H_7\cdot C\vdots CH.$$

Unterwirft man der gleichen Behandlung ein Keton, an dessen Carbonylgruppe ein Methylrest geknüpft ist, so bildet sich ebenfalls ein monosubstituirtes Acetylen[2], obwohl bei dieser Reaction in vielen Fällen die Entstehung isomerer Kohlenwasserstoffe theoretisch möglich wäre; z. B.:

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + PCl_5 = CH_3\cdot CH_2\cdot CCl_2\cdot CH_3 + POCl_3$$
$$CH_3\cdot CH_2\cdot CCl_2\cdot CH_3 - 2\,HCl = CH_3\cdot CH_2\cdot C\vdots CH.$$

Aus den Alkylenen der allgemeinen Formel $R\cdot CH:CH_2$ erhält man monosubstituirte Acetylene, indem man zunächst Halogen addirt, dann Halogenwasserstoff entzieht[3]:

$$CH_3\cdot CH:CH_2 + Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2Br$$
$$CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2Br - 2\,HBr = CH_3\cdot C\vdots CH.$$

Um bei diesen Reactionen wirklich monosubstituirte Acetylene zu erhalten, ist es — infolge unten näher zu besprechender Umlagerungen — nothwendig, das alkoholische Kali nicht bei zu hohen Temperaturen (im Allgemeinen nicht über 120—130°) wirken zu lassen[4]; noch zweckmässiger ist es, die Entziehung von Halogenwasserstoff durch trockenes Kali zu bewirken[5].

In ihrem Verhalten zeigen diese Homologen des Acetylens die grösste Analogie mit dem Acetylen selbst. Besonders theilen sie mit diesem die Fähigkeit, in ammoniakalischer Lösung von Kupferchlorür oder Silbernitrat Niederschläge zu erzeugen; man bedient sich daher dieser Eigenschaft, um Kohlenwasserstoffe als zu der Gruppe der einfach substituirten Acetylene gehörig zu charakterisiren; für die höheren Glieder der Reihe empfiehlt sich als empfindlicheres Reagens eine alkoholische Silbernitratlösung[6].

Natrium wirkt auf die ätherische Lösung dieser Kohlenwasserstoffe unter Abscheidung von Natriumverbindungen ein, welche Kohlensäure

---

[1] Henry, Ber. 7, 759. — Bruylants, Ber. 8, 406.

[2] Friedel, Ann. ch. [4] 16, 343. — Bruylants, Ber. 8, 410. — Béhal, Ann. ch. [6] 15, 282.

[3] Vgl. Eltekoff, Ber. 10, 2058.

[4] Faworsky, J. pr. [2] 37, 395.

[5] Béhal, Ann. ch. [6] 15, 431.

[6] Vgl. Béhal, Ann. ch. [6] 15, 423.

energisch absorbiren, um in Natriumsalze ungesättigter Säuren überzugehen[1] (vgl. S. 515—516, 518):

$$CH_3\cdot C \vdots CH + Na = CH_3\cdot C \vdots CNa + H$$
$$CH_3\cdot C \vdots CNa + CO_2 = CH_3\cdot C \vdots C\cdot CO_2Na.$$

Höchst merkwürdig ist ihr Verhalten gegen alkoholisches Kali oder Natron bei höheren Temperaturen[2] (etwa 170°). Diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche einen primären Alkylrest in das Acetylenmolecül eingeführt enthalten, gehen unter Verschiebung der dreifachen Bindung in isomere, zweifach substituirte Acetylene über:

aus $CH_3\cdot CH_2\cdot C \vdots CH$ (Aethylacetylen) wird $CH_3\cdot C \vdots C\cdot CH_3$, (Dimethylacetylen)

„ $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C \vdots CH$ (Propylacetylen) „ $C_2H_5\cdot C \vdots C\cdot CH_3$ (Methyläthylacetylen).

Kohlenwasserstoffe mit einem secundären Alkylrest liefern isomere Glieder der .... dien-Reihe:

aus $(CH_3)_2CH\cdot C \vdots CH$ (Isopropylacetylen) wird $(CH_3)_2C : C : CH_2$ (Dimethylallen).

(Aus diesem Grunde darf bei der Darstellung der monosubstituirten Acetylene mit alkoholischem Kali (S. 459) die Temperatur nicht zu hoch gewählt werden.) Kohlenwasserstoffe dagegen mit einem tertiären Alkylrest, wie z. B.:

$$(CH_3)_3C\cdot C \vdots CH$$

erleiden durch Erhitzen mit alkoholischem Kali selbst bei 200° keine Umlagerung.

Ueber einige Reactionen, welche den einfach- und zweifach-substituirten Acetylen gemeinsam sind, vgl. S. 462.

Das **Methylacetylen**[3] oder **Propin** $CH_3\cdot C \vdots CH$ wird gewöhnlicher **Allylen** genannt. Man stellt es aus Propylenbromid $C_3H_6Br_2$ (bezw. Brompropylen C_3H_5Br) durch Behandlung mit alkoholischem Kali dar. Bemerkenswerth ist ferner seine Bildung durch Elektrolyse der Citraconsäure und Mesaconsäure, welche durchaus der Bildung des Acetylens bei der Elektrolyse der Fumar- und Maleinsäure (S. 454) entspricht:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot CO_2H \\ \| \\ CH\cdot CO_2H \end{matrix} = \underbrace{\begin{matrix} CH_3\cdot C \\ \vdots \\ CH \end{matrix}}_{+\ \text{Elektrode}} + 2CO_2 + \underbrace{H_2}_{-\ \text{Elektrode}}.$$

Das Allylen ist ein unangenehm riechendes Gas, welches in Alkohol sehr leicht, in Wasser ziemlich löslich ist und unter einem Druck von 3—4 Atmosphären sich ver-

---

[1] Lagermark u. Eltekoff, Ber. **12**, 853. — Faworsky, J. pr. [2] **37**, 417.

[2] Faworsky, J. pr. [2] **37**, 382.

[3] Sawitsch, Ann. **119**, 185. — Oppenheim, Ann. **132**, 124. — Borsche u. Fittig, Ann. **133**, 119. — Pfeffer u. Fittig, Ann. **135**, 367. — Liebermann, Ann. **135**, 266. — Aarland, J. pr. [2] **6**, 257; **7**, 142. — Berthelot, Ann. ch. [4] **9**, 392, 395, 407. — Kutscherow, Ber. **17**, 13. — Moltschanowski, Ber. **22c**, 250. — Reboul, Ann. ch. [5] **14**, 458, 465.

flüssigt. In ammoniakalischer Kupferchlorürlösung bringt es einen zeisiggelben, in ammoniakalischer Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag hervor, welch' letzterer die Zusammensetzung C_3H_3Ag besitzt (vgl. S. 456), nicht explosiv ist, bei etwa 150° aber, ohne vorher zu schmelzen, unter Abscheidung einer schwammigen Kohle verpufft. In einer alkalischen Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung, sowie beim Schütteln mit aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd entsteht die Verbindung $(C_3H_3)_2Hg$: glänzende Krystalle, welche in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol fast unlöslich, in heissem Alkohol löslich sind. Aus diesen Metallsubstitutionsprodukten wird durch Säuren das Allylen wieder in Freiheit gesetzt. Leitet man aber Allylen in eine Quecksilberchloridlösung, so erhält man unter Freiwerden von Salzsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $3\,HgCl_2 . 3\,HgO . 2\,C_3H_4$, welcher durch Zersetzung mit Säuren nicht wieder das Allylen, sondern sein Wasseranlagerungsprodukt, das Aceton, liefert (vgl. S. 462):

$$CH_3 \cdot C \vdots CH + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3.$$

Mit Brom vereinigt sich das Allylen zu den Verbindungen $C_3H_4Br_2$ und $C_3H_4Br_4$, mit concentrirten Halogenwasserstoffsäuren zu Verbindungen wie $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$.

Eine Reihe weiterer, einfach substituirter Acetylene sind in der folgenden Tabelle (Nr. 25) zusammengestellt:

Tabelle Nr. 25*.

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt		Specifisches Gewicht	
Aethylacetylen[1—3]	$C_2H_5 \cdot C \vdots CH$	—	+ 18°		—	
Propylacetylen[1,3]	$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH$	—	48—50°		—	
Isopropylacetylen[1,3—5]	$(CH_3)_2CH \cdot C \vdots CH$	—	28—30°		0·652 (11°)	
Norm. Butylacetylen[3]	$C_4H_9 \cdot C \vdots CH$	—	68—70°		—	
Tert. Butylacetylen[3]	$(CH_3)_3C \cdot C \vdots CH$	—	39°		—	
Norm. Oenanthyliden[1,5,6]	$C_5H_{11} \cdot C \vdots CH$	—	106—108°		—	
„ Capryliden[5]	$C_6H_{13} \cdot C \vdots CH$	—	133—134°		0·771 (0°)	
—	—	—	—		—	
„ Undecyliden[1]	$C_9H_{19} \cdot C \vdots CH$	—	210—215°		—	
„ Dodecyliden[7]	$C_{10}H_{21} \cdot C \vdots CH$	—9°	105°		0·810	
—	—	—	—		—	
„ Tetradecyliden[7]	$C_{12}H_{25} \cdot C \vdots CH$	+ 6·5°	134°	unter 15 mm	0·806	beim Schmelzpunkt
—	—	—	—		—	
„ Hexadecyliden[7,8]	$C_{14}H_{29} \cdot C \vdots CH$	20°	160°		0·804	
—	—	—	—		—	
„ Octadecyliden[7]	$C_{16}H_{33} \cdot C \vdots CH$	30°	184°		0·802	

* Die Namen, wie Oenanthyliden, Capryliden etc. sind die gegenwärtig in der Literatur meistgebrauchten. Nach BAEYER's Vorschlägen (vgl. S. 458) wären sie zu ersetzen durch Namen, wie Heptin, Octin etc.

Citate zu der Tabelle Nr. 25. [1] BRUYLANTS, Ber. 8, 406, 410. — [2] KUTSCHEROFF, Ber. 17, 24. — [3] FAWORSKY, J. pr. [2] 37, 382, 417. — [4] FLAWITZKY u. KRILOFF, Ber. 10, 1102. — [5] BÉHAL, Ann. ch. [6] 15, 267. — [6] RUBIEN, Ann. 142, 295. — [7] KRAFFT, Ber. 17, 1371. — [8] CHYDENIUS, Ann. 143, 268.

b. Zweifach alkylirte Acetylene[1]: Dass Kohlenwasserstoffe dieser Klasse sich durch Umlagerung aus einfach alkylirten Acetylenen beim Erhitzen mit alkoholischen Alkalien bilden können:

$$R \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH \longrightarrow R \cdot C \vdots C \cdot CH_3,$$

ist schon erwähnt (S. 460).

Man erhält sie ferner, wenn man Ketone, deren Carbonylgruppe einerseits mit einer CH_2-Gruppe, andererseits nicht mit einer Methylgruppe verknüpft ist, in die entsprechenden Dichloride überführt und den letzteren durch Alkalien zwei Mol. Chlorwasserstoff entzieht, z. B.:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \cdot CH_2 \\ C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \cdot CH_2 \\ C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CCl_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \cdot C \\ \vdots\vdots \\ C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C \end{matrix}.$$

Auch von Aethylenkohlenwasserstoffen, deren doppelte Bindung nicht endständig ist, ausgehend, gelangt man zu dialkylirten Acetylenen durch Addition von Brom und darauffolgende Entziehung von Halogenwasserstoff, z. B.:

$$\begin{matrix} C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CH \\ \vdots \\ CH_3 \cdot CH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CHBr \\ CH_3 \cdot CHBr \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot C \\ \vdots\vdots \\ CH_3 \cdot C \end{matrix}.$$

Von dem Acetylen und seinen Monalkylderivaten unterscheiden sich diese Kohlenwasserstoffe wesentlich durch die Unfähigkeit, in ammoniakalischen Kupfer- oder Silberlösungen Niederschläge zu erzeugen. Dagegen theilen sie mit jenen die Eigenschaft, bei Behandlung mit Quecksilberchloridlösung weisse Verbindungen zu liefern, die von Säuren unter Bildung von Ketonen zersetzt werden.

Sowohl bei einfach wie bei zweifach alkylirten Acetylenen bietet demnach dieses Verhalten gegen Quecksilberchlorid (und andere Quecksilbersalze) ein Mittel, um eine Hydratation zu bewirken[2]:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot C \\ \vdots\vdots \\ CH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_2H_5 \cdot C \\ \vdots\vdots \\ C_3H_7 \cdot C \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \cdot CH_2 \\ | \\ C_3H_7 \cdot CO \end{matrix}.$$

Die Wasseranlagerung lässt sich auch ausführen, wenn man concentrirte Schwefelsäure bei niederer Temperatur einwirken lässt und die dadurch entstehenden Schwefelsäurederivate durch einen grossen Ueberschuss von Wasser zersetzt[3]. Durch längere Einwirkung einer wenig verdünnten Schwefelsäure dagegen wird eine Polymerisation zu Benzolhomologen (vgl. S. 457) bewirkt[4]:

---

[1] Vgl. Béhal, Ann. ch. [6] **15**, 408.

[2] Vgl. Kutscherow, Ber. **14**, 1540; **17**, 13.

[3] Béhal, Ann. ch. [6] **15**, 268, 412; **16**, 376.

[4] Schrohe, Ber. **8**, 17, 367. — Faworsky, J. pr. [2] **37**, 384.

aus $CH \cdot C \vdots CH$ wird
Methylacetylen, Allylen

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
| \\
C \\
HC \diagup \quad \diagdown CH \\
| \qquad \| \\
CH_3C \qquad C-CH_3 \\
\diagdown C \diagup \\
H
\end{array}
$$

Trimethylbenzol, Mesitylen.

aus $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CH_3$ wird
Dimethylacetylen

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
| \\
C \\
CH_3-C \diagup \quad \diagdown C-CH_3 \\
| \qquad \| \\
CH_3-C \qquad C-CH_3 \\
\diagdown C \diagup \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

Hexamethylbenzol.

Erhitzt man zweifach alkylirte Acetylene mit metallischem Natrium[1], so erhält man in Folge einer Verschiebung der dreifachen Bindung die Natriumderivate isomerer, einfach alkylirter Alkylene, aus welchen letztere durch Wasser abgeschieden werden; z. B. entsteht so aus

$C_2H_5 \cdot C \vdots C \cdot CH_3 \longrightarrow C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH.$
Methyläthylacetylen — Propylacetylen.

Dimethylacetylen[2] $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CH_3$ (Bildung s. S. 460, 462) siedet bei 27—28° und giebt mit Brom ein öliges Dibromid $C_4H_6Br_2$, dann ein dimorphes, bei 230° schmelzendes Tetrabromid $C_4H_6Br_4$.

B. Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen (...dien-Reihe). Den beiden Doppelbindungen kann ein Kohlenstoffatom gemeinsam sein, so dass der Complex:

$$>C=C=C<$$

im Molecül des Kohlenwasserstoffs vorkommt; man fasst diese bisher wenig untersuchten Kohlenwasserstoffe als „Allen-Reihe" zusammen. Oder die beiden Doppelbindungen sind nicht durch ein gemeinschaftliches Kohlenstoffatom verknüpft:

$$>C=C-C=C< \quad \text{bezw.} \quad >C=\underbrace{C \,.\,.\,.\,.\,.\, C}_{C_x}=C<;$$

nach dem bekanntesten Repräsentanten mag diese Gruppe als „Diallyl-Reihe" bezeichnet werden.

a. Allen-Reihe. Das **Allen**[3] oder **Propadien** $CH_2{:}C{:}CH_2$ (Dimethylen-

[1] Faworsky, J. pr. [2] **37**, 417. — Béhal, Bull. **50**, 629.
[2] Faworsky, J. pr. [2] **42**, 143.
[3] Gustavson u. Demjanoff, J. pr. [2] **38**, 201. — Béhal, Ann. ch. [6] **16**, 356. — Vaubel, Ber. **24**, 1685.

methan) wird am besten aus dem Dibrompropylen, welches durch Zersetzung von Tribromhydrin mit festem Kali:

$$CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2Br—HBr = CH_2:CBr\cdot CH_2Br$$

entsteht, durch Bromentziehung mittelst Zinkstaub:

$$CH_2:CBr\cdot CH_2Br—Br_2 = CH_2:C:CH_2$$

gewonnen. In geringer Menge erhält man es durch Zersetzung von Allylhalogenen mit alkoholischem Kali:

$$CH_2:CH\cdot CH_2Br—HBr = CH_2:C:CH_2.$$

Es ist ein farbloses Gas, welches im Gegensatz zum Allylen ammoniakalische Lösungen von Kupferchlorür und Silbernitrat nicht fällt; in Lösungen von Quecksilberchlorid und Quecksilbersulfat erzeugt es weisse Niederschläge. Durch Wasseranlagerung (mittelst Schwefelsäure) liefert es Aceton. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali geht es durch Aufnahme von einem Molecül Alkohol in Allyläthyläther $CH_2:CH\cdot CH_2(O\cdot C_2H_5)$ über.

Methylallen[1] $CH_3\cdot CH:C:CH_2$ (Siedepunkt 18—19°) ist aus dem Tetrachlorid $CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CH_2Cl$ durch Chlorentziehung gewonnen. Unsymmetrisches Dimethylallen[2] $(CH_3)_2C:C:CH_2$ kann aus dem Bromid des Trimethyläthylens durch Bromwasserstoff-Entziehung:

$$\begin{array}{c}(CH_3)_2C\\ |\\ CH\\ |\\ CH_3\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}(CH_3)_2CBr\\ |\\ CHBr\\ |\\ CH_3\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}(CH_3)_2C\\ \|\\ C\\ \|\\ CH_2\end{array}$$

erhalten werden; es siedet bei 39—40°. Tetramethylallen[3] $(CH_3)_2C:C:C(CH_3)_2$ (Siedepunkt etwa 70°) entsteht aus dem Chlorid des Isobutyrons:

$$\begin{array}{c}(CH_3)_2CH\\ |\\ CO\\ |\\ (CH_3)_2CH\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}(CH_3)_2CH\\ |\\ CCl_2\\ |\\ (CH_3)_2CH\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}(CH_3)_2C\\ \|\\ C\\ \|\\ (CH_3)_2C\end{array}.$$

Aus Allen-Kohlenwasserstoffen entstehen durch Erhitzen mit Natrium[4] (vgl. S. 463) die Natriumderivate isomerer Acetylen-Kohlenwasserstoffe:

aus $CH_2:C:CH_2$ (Allen) wird $CH_3\cdot C:CH$ (Allylen),

„ $(CH_3)_2C:C:CH_2$ (Dimethylallen) „ $(CH_3)_2CH\cdot C:CH$ (Isopropylacetylen).

b. Kohlenwasserstoffe mit zwei getrennten Doppelbindungen. Dem einfachsten Glied dieser Reihe kommt die Formel:

$$CH_2:CH\cdot CH:CH_2$$

zu; da sein Molecül zwei einwerthige Reste $CH_2:CH—$ mit einander verbunden enthält, und dieses Radical als „Vinyl" (vgl. S. 469—470) bezeichnet wird, so kann man den Kohlenwasserstoff dieser Constitution als **Divinyl** von den isomeren Kohlen-

---

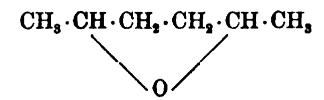
[1] Norton u. Noyes, Ber. **22c**, 202. [2] Faworsky, J. pr. [2] **37**, 392, 423.
[3] Henry, Ber. **8**, 400. — Vaubel, Ber. **24**, 1692.
[4] Faworsky, J. pr. [2] **37**, 423. — Gustavson u. Demjanoff, J. pr. [2] **38**, 206.

wasserstoffen C_4H_6 (Aethylacetylen vgl. S. 461, Dimethylacetylen S. 463, Methylallen S. 464) unterscheiden; von seinen Bearbeitern ist dieser auf den verschiedensten Wegen erhaltene Kohlenwasserstoff unter den Namen „Crotonylen, Butin, Erythren, Pyrrolylen" beschrieben. Er bildet sich häufig auf pyrogenetischem Wege — so aus einem Gemisch von Aethylen und Acetylen bei dunkler Rothgluth[1], aus Paraffinen[2] und Aethylen[3] bei Glühhitze — und ist daher auch im Leuchtgas vorhanden[4,5]. Er bildet sich ferner durch Reduction des Erythrits mit concentrirter Ameisensäure[5,6] und aus Methylirungsprodukten des Pyrrolidins (vgl. Bd. II) durch Destillation mit Aetzkali[7]. In einer Kältemischung lässt sich dieser Kohlenwasserstoff zu einer leicht beweglichen, farblosen, eigenthümlich riechenden Flüssigkeit verdichten. Mit Brom tritt er zu zwei isomeren Tetrabromiden[8] $C_4H_6Br_4$ zusammen, die durch Petroleumäther getrennt werden können; das schwer lösliche, gewöhnlich zur Charakterisirung des Divinyls benutzte Tetrabromid schmilzt bei 118—119°, das leicht lösliche bei 38—39°.

Das **Diallyl** $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ — so genannt, weil sein Molecül aus zwei „Allyl"-Radicalen $CH_2:CH\cdot CH_2$— (s. S. 469) besteht, — wird aus Allyljodid $CH_2:CH\cdot CH_2J$ durch Jodentziehung (z. B. mit Natrium) gewonnen[9]:

$$2\,CH_2:CH\cdot CH_2J + 2\,Na = 2\,NaJ + CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2.$$

Es siedet bei 58—59° und besitzt bei 20° das spec. Gew. 0·690[10]. Mit Brom[11] liefert es zwei isomere Tetrabromide $C_6H_{10}Br_4$, bei der Oxydation[12] mit Kaliumpermanganat zwei isomere Hexylerythrite $C_6H_{10}(OH)_4$. (Vielleicht ist der unter dem Namen „Diallyl" bekannte Kohlenwasserstoff keine einheitliche Verbindung, wie von einigen neueren Bearbeitern desselben[13] vermuthet wird; die Bildung der isomeren Tetrabromide und Hexylerythrite genügt freilich nicht als Stütze dieser Vermuthung, da ihre Verschiedenheit auch auf einer durch die Gegenwart asymmetrischer Kohlenstoffatome bedingten stereochemischen Isomerie beruhen kann, wie sie auch wohl für die beiden Tetrabromide des Divinyls (vgl. oben) anzunehmen ist.) Das Diallyl giebt weder mit ammoniakalischer Kupfer- und Silberlösung, noch mit Quecksilberchlorid Niederschläge. Durch Wasseranlagerung[14] (mittelst concentrirter Schwefelsäure) geht es in Hexylenoxyd (Anhydrid eines Hexylenglykols):



über.

Höhere Glieder dieser Gruppe sind theils auf ähnlichem Wege, wie das Diallyl

[1] Berthelot, Ann. ch. [4] 9, 466. — Prunier, Ann. ch. [5] **17**, 16.
[2] Norton u. Andrews, Jb. **1886**, 572.
[3] Norton u. Noyes, Jb. **1886**, 573. [4] Caventou, Ber. **6**, 70.
[5] Grimaux u. Cloëz, Bull. **48**, 31. Compt. rend. **104**, 118.
[6] Henninger, Ber. **6**, 70.
[7] Ciamician u. Magnaghi, Ber. **18**, 2081; **19**, 569. — Ciamician, Ber. **20**, 3061.
[8] Vgl. Ciamician u. Magnanini, Ber. **21**, 1430.
[9] Berthelot u. Luca, Ann. **100**, 361. — Oppenheim, Ber. **4**, 671.
[10] Bupf, Ann. Suppl. **4**, 146. — Vgl. ferner Zander, Ann. **214**, 148. Schiff, Ann. **220**, 90. Gartenmeister, Ztschr. f. physik. Chem. **6**, 529 (1890).
[11] Sabanejew, Ber. **18c**, 182. — Ciamician u. Anderlini, Ber. **22**, 2497.
[12] Henry, Bull. **30**, 50. — Sorokin, Ber. **11**, 1257. — G. Wagner, Ber. **21**, 3343.
[13] Sabanejew, Ber. **18c**, 182. — G. Wagner, Ber. **21**, 3345.
[14] Jekyll, Ztschr. Chem. **1871**, 36. — Béhal, Ann. ch. [6] **16**, 200.

erhalten[1], theils durch Wasserentziehung aus ungesättigten Alkoholen gewonnen worden[2], z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2:CH\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_3 \\ OH \end{matrix} \quad -H_2O \quad = \quad \begin{matrix} CH_2:CH\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH\cdot CH_3.$$

Kohlenwasserstoffe, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel C_nH_{2n-2} entspricht, sind noch in manchen Zersetzungsprocessen complicirterer Substanzen gewonnen worden, so das Piperylen C_5H_8 aus Piperidin, Conylen C_8H_{14} aus Coniin, Campholen C_9H_{16} und Menthen $C_{10}H_{18}$ aus Körpern der Campher-Gruppe. Da ihre Structur noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist, so mögen sie erst bei den Verbindungen behandelt werden, durch deren Zersetzung sie entstehen.

Ein interessanter Kohlenwasserstoff von der Formel C_5H_8 — das **Isopren**[3] —, welcher mit grösster Wahrscheinlichkeit einer der vier oben behandelten Gruppen zuzurechnen ist, muss indess hier noch erwähnt werden. Er wird durch trockene Destillation von Kautschuk erhalten und geht bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure wieder zum Theil in eine Masse über, die dem natürlichen Kautschuk völlig gleicht. Er entsteht ferner bei der Zersetzung von Terpentinöl-Dämpfen in beginnender Rothglühhitze und wird wieder durch Erhitzen auf 250 bis 280° zu einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ von der Zusammensetzung der natürlichen Terpene polymerisirt, welcher identisch ist mit dem auch in der Natur verbreiteten Dipenten (vgl. Terpene, Bd. II); daneben entstehen höhere Polymerisationsprodukte. Das Isopren siedet bei 34 bis 35°, besitzt bei 20° das spec. Gew. 0·682, vereinigt sich mit Brom zu einem flüssigen Tetrabromid $C_5H_8Br_4$ und oxydirt sich an der Luft rasch zu einer syrupartigen Substanz von explosiven Eigenschaften. Da es weder Kupfer- noch Silberverbindungen bildet, auch nicht mit Quecksilberbromid-Lösung reagirt, so gehört es wahrscheinlich in die Gruppe des Divinyls und Diallys und ist vielleicht als Methyl-Divinyl:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH:CH\cdot CH:CH_2 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} \quad\; CH_3 \\ \quad\; | \\ CH_2:C\cdot CH:CH_2 \end{matrix}$$

anzusprechen.

III. Wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe.

An die Acetylen-Reihe C_nH_{2n-2} schliessen sich Kohlenwasserstoffgruppen von der allgemeinen Zusammensetzung C_nH_{2n-4} und C_nH_{2n-6}.

In der Reihe C_nH_{2n-4} können einerseits Kohlenwasserstoffe mit drei

---

[1] Vgl. PRZYBYTEK, Ber. **20**, 3240; **21c**, 709.

[2] S. REFORMATSKY, Ber. **16**, 1223; **17c**, 9.

[3] WILLIAMS, Jb. **1860**, 494. — BOUCHARDAT, Compt. rend. **80**, 1446; **89**, 1117. — TILDEN, Chem. News **46**, 120. Journ. Soc. **45**, 410. — WALLACH, Ann. **227**, 295; **238**, 88.

Doppelbindungen (... trien-Reihe), andererseits solche mit einer doppelten und einer dreifachen Bindung (... in- en-Reihe) unterschieden werden; diese Reihen sind bisher wenig untersucht. Der Zusammensetzung nach könnte eine grössere Zahl im Pflanzenreich sehr verbreiteter Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ — die „Terpene" — ihr zugerechnet werden; diese wichtigen Kohlenwasserstoffe enthalten indess ringförmige Atomanordnung und sind daher erst in Band II zu behandeln. Neuerdings ist aus einem Naturprodukt, dem Geraniol (s. S. 485), durch Wasserabspaltung auf künstlichem Wege ein Kohlenwasserstoff[1] $C_{10}H_{16}$ erhalten worden, dessen Molecül eine offene Kohlenstoffkette und drei doppelte Bindungen enthält, und dessen Constitution auf Grund seiner Bildungsweise durch die Formel:

$$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):C:CH_2$$

auszudrücken wäre; er siedet bei 172—176°, besitzt bei 20° das spec. Gew. 0·823 und addirt 6 Atome Wasserstoff bezw. Brom.

In der Reihe C_nH_{2n-6} findet man einige interessante Kohlenwasserstoffe, welche zwei dreifache Bindungen in ihrem Molecül enthalten. Der einfachste Kohlenwasserstoff von solcher Constitution — das **Diacetylen** oder **Butadiin** C_4H_2 = $CH{\equiv}C{-}C{\equiv}C$ — ist von Baeyer[2] entdeckt worden. Er erhielt dasselbe aus der Diacetylendicarbonsäure (Butadiindicarbonsäure) $CO_2H\cdot C{:}C\cdot C{:}C\cdot CO_2H$ durch Kohlensäure-Abspaltung; erwärmt man letztere in ammoniakalischer Lösung mit ammoniakalischem Kupferchlorür, so entsteht die violettrothe Kupferverbindung des Diacetylens, aus welcher der Kohlenwasserstoff selbst beim Erwärmen mit Cyankaliumlösung gasförmig in Freiheit gesetzt wird. Er besitzt einen charakteristischen Geruch und erzeugt in ammoniakalischer Silberlösung einen gelben Niederschlag, der schon beim Zerreiben in feuchtem Zustand explodirt. Das Vorliegen von Diacetylenderivaten in diesen Substanzen, welche freilich selbst nicht analysirt werden konnten, ergiebt sich einerseits aus ihrer Bildungsweise, andererseits aus der Umsetzung, welche die Silberverbindung bei der Einwirkung von Jod erleidet; es entsteht Dijoddiacetylen C_4J_2 (farblose Krystalle, bei 101° schmelzend, von jodoformähnlichem Geruch, beim Erhitzen heftig explodirend, am Lichte sich polymerisirend), dessen Zusammensetzung durch die Analyse bestätigt werden konnte; durch ammoniakalische Kupferlösung wird letzteres wieder in die Kupferverbindung des Diacetylens zurückgeführt.

Dipropargyl[3] oder **Hexadiin** C_6H_6 = $CH{:}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{:}CH$ — ein Kohlenwasserstoff mit offener Kette, welcher dem wichtigsten der cyclischen Kohlenwasserstoffe, dem Benzol, isomer ist — wird aus dem Tetrabromid des Diallyls (vgl. S. 465) durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittelst Kali unter intermediärer Bildung von Dibromdiallyl erhalten:

---

[1] Semmler, Ber. **24**, 683. [2] Ber. **18**, 2272, 2276.

[3] Henry, Ber. **6**, 956; **7**, 20; **14**, 401. — Béhal, Ann. ch. [6] **15**, 279. — Berthelot, Ann. ch. [5] **23**, 195.

$$\begin{array}{l}C_3H_5Br_2\\ |\\ C_3H_5Br_2\end{array} - 2\,HBr = \begin{array}{l}C_3H_4Br\\ |\\ C_3H_4Br\end{array},$$

$$\begin{array}{l}C_3H_4Br\\ |\\ C_3H_4Br\end{array} - 2\,HBr = \begin{array}{l}C_3H_3\\ |\\ C_3H_3\end{array}.$$

Aus dieser Bildungsweise und aus seinen acetylenartigen Eigenschaften ergiebt sich seine Constitution. Es stellt eine farblose Flüssigkeit von intensivem Geruch dar, ist in Wasser unlöslich, siedet gegen 85° (vgl. unten) und besitzt bei 18° das spec. Gew. 0·81. Mit ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung liefert es einen amorphen, zeisiggelben, mit Silbernitrat-Lösung einen amorphen weissen Niederschlag; diese Niederschläge sind explosiv und besitzen die Zusammensetzung $C_6H_4Cu_2 + 2H_2O$ bezw. $C_6H_4Ag_2 + 2H_2O$; auch mit Quecksilberchlorid-Lösung behandelt, giebt es eine weisse, in Wasser und Alkohol unlösliche Verbindung. Mit Brom vereinigt es sich zu einem Tetrabromid $C_6H_6Br_4$ und einem Octobromid $C_6H_6Br_8$. Schon bei gewöhnlicher Temperatur polymerisirt es sich allmählich zu einem festen, schellakähnlichen, beim Erhitzen verpuffenden Harz; aus diesem Grunde konnte der Siedepunkt des Dipropargyls bisher nicht genau festgestellt werden.

Ein isomerer, fester Kohlenwasserstoff entsteht nach GRINER[1] durch Oxydation von Allylenkupfer mit Kaliumferricyanid-Lösung; dieser Bildung zufolge könnte man ihm die Constitution des **Dimethyldiacetylens:**

$$CH_3-C{\equiv}C-C{\equiv}C-CH_3$$

zuschreiben, mit welcher Annahme auch seine Indifferenz gegen ammoniakalische Kupferchlorür-Lösung übereinstimmen würde. Sein Schmelzpunkt wird zu 64°, sein Siedepunkt zu 129—130° angegeben; erwägt man, dass Benzol bei 81°, Dipropargyl bei 85° siedet, so muss diese Siedepunktsangabe für einen gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoff sehr befremdlich erscheinen.

Kohlenwasserstoffe mit offenen Ketten, deren Molecül mehr als drei doppelte Bindungen oder mehr als zwei dreifache Bindungen enthält, sind bisher nicht mit Sicherheit bekannt geworden.

Vierzehntes Kapitel.

Einwerthige ungesättigte Halogenderivate.

I. Monohalogenderivate der Aethylenkohlenwasserstoffe.

Allgemeine Zusammensetzung: $C_nH_{2n-1}Cl(Br,J)$.

Von den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe gelangt man zu ihren Monohalogen-Substitutionsprodukten, indem man zunächst ein Molecül Halogen fixiren lässt:

---

[1] Compt. rend. **105**, 283.

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + Cl_2 = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}$$

und dem so entstandenen gesättigten Dihalogenderivat durch gemässigte Einwirkung von alkoholischen Alkalien (vgl. S. 454) ein Molecül Halogenwasserstoff entzieht:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} - HCl = \begin{matrix} CHCl \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} .$$

In ganz ähnlicher Weise liefern die aus den Aldehyden und Ketonen durch Austausch des Sauerstoffs gegen Halogen entstehenden Verbindungen (vgl. S. 388, 459, 462) nach Abspaltung von 1 Mol. Halogenwasserstoff ungesättigte Monohalogenderivate[1]:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CCl \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} ;$$

die den Ketonen entsprechenden Dichloride sind oft so unbeständig, dass sie schon bei der Destillation der Abspaltung von einem Molecül Chlorwasserstoff unterliegen.

Einige Verbindungen dieser Gruppe sind aus ungesättigten Säuren erhalten[2], indem man die aus letzteren durch Addition von Halogen entstehenden gesättigten halogensubstituirten Säuren mit kohlensauren Alkalien behandelte. So wird z. B. die aus Crotonsäure $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ erhältliche Dichlorbuttersäure $CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H$ in alkalischer Lösung nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2Na = CH_3 \cdot CH:CHCl + NaCl + CO_2$$

gespalten.

Diese Reactionen führen stets zu Verbindungen, deren Halogenatom an einem der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome haftet. Solchen Verbindungen lässt sich eine Gruppe von Halogenderivaten gegenüberstellen, die zwar ebenfalls ungesättigt sind, deren Halogenatom aber sich an eines der an der Doppelbindung nicht direct betheiligten Kohlenstoffatome lagert, wie $CH_2:CH \cdot CH_2Cl$ etc. Zu letzteren gelangt man von den entsprechenden ungesättigten Alkoholen auf analogen Wegen, wie von den Grenzalkoholen zu den Halogenalkylen (vgl. S. 180—182), z. B.:

$$3CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot OH + PBr_3 = P(OH)_3 + 3CH_2:CH \cdot CH_2Br.$$

Von den Monohalogen-Derivaten der Aethylenkohlenwasserstoffe sind am besten untersucht die Abkömmlinge des Aethylens selbst und diejenigen des Propylens $CH_2:CH \cdot CH_3$, welche ihr Substituens in der Methylgruppe enthalten. Das den ersteren gemeinsame einwerthige Radical $CH_2:CH$— wird „Vinyl", das für die letzteren charakteristische Radical $CH_2:CH \cdot CH_2$— wird „Allyl" (Ableitung s. S. 481) genannt:

---

[1] Bruylants, Ber. **8**, 410 (1875).

[2] B. Jaffé, Ann. **135**, 300 (1865). — Pagenstecher, Ann. **195**, 125 (1878). — Wislicenus, Ann. **248**, 297 (1888).

$$\begin{array}{cc} CH_2 & CH_2 \\ \| & \| \\ CHX & CH-CH_2X \\ \text{Vinyl-} & \text{Allyl-Derivate.} \end{array}$$

In den Vinylhalogenen haben wir Repräsentanten jener Verbindungen, deren Halogenatom direct an der Doppelbindung seinen Sitz hat; die Allylhalogene dagegen bieten ein Beispiel für den zweiten oben erwähnten Fall, da ihr Halogenatom an ein einfach gebundenes Kohlenstoffatom gekettet ist. Diese Verschiedenheit der Constitution äussert sich deutlich in der Verschiedenheit des chemischen Verhaltens.

Die an den Allylrest gebundenen Halogenatome sind ebenso beweglich, ebenso leicht austauschbar, wie die Halogenatome der Alkylhalogene (vgl. S. 185). Wie sich mit Hülfe der letzteren die gesättigten Radicale in alle möglichen Verbindungsformen überführen lassen, so können daher die Allylhalogene dazu dienen, um das ungesättigte Allylradical C_3H_5 von einem Molecül in ein anderes wandern zu lassen, z. B.:

$$C_3H_5 \cdot J + NH_3 = C_3H_5 \cdot NH_2 . HJ$$

$$C_3H_5 \cdot J + NaCH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 = C_3H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + NaJ \text{ etc.}$$

Da das Allyljodid direct, das Chlorid und Bromid durch Vermittelung des Allylalkohols (S. 479) verhältnissmässig leicht aus dem Glycerin gewinnbar ist, so bedient man sich ihrer Reactionsfähigkeit sehr häufig für die Synthese ungesättigter Verbindungen. Derartige Reactionen verlaufen sogar mit den ungesättigten Verbindungen oft bedeutend lebhafter, als mit den gesättigten. Während z. B. die Reaction zwischen Propyljodid $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHJ$ und Natrium-Acetessigester (s. S. 308) in alkoholischer Lösung nur ganz schwache freiwillige Erwärmung hervorbringt und zu ihrer Vollendung 2—3 stündiges Erhitzen erfordert, tritt bei Anwendung von Allyljodid $CH_2 : CH \cdot CH_2J$ innerhalb einer halben Minute von selbst Sieden ein, und im Verlauf von kaum einer Minute ist die Reaction beendigt[1]. Bei der Umsetzung mit Natriumäthylat (zu Allyl- bezw. Propyläthyläther) ist die Reactionsgeschwindigkeit für Allylhalogene ungefähr 60 mal so gross, wie für Propylhalogene[2]. Allyljodid lässt sich von Propyljodid und anderen Alkyljodiden sehr leicht trennen, da es mit Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur nach sehr kurzer Zeit sich zu Quecksilberallyljodid vereinigt, während die übrigen Jodide bedeutend langsamer reagiren[3].

Ganz anders aber verhalten sich die Vinyl-Halogenverbindungen; ihr Halogenatom ist nicht zu doppelten Umsetzungen geneigt; versucht man dieselben Reactionen, in welchen sich die Alkylhalogene willfährig erweisen, mit den Vinylhalogenen anzustellen, so findet man sie meist versagen. So giebt das Vinylbromid mit Alkalien nicht den entsprechenden

---

[1] Wislicenus, Ann. **212**, 244 (1882).
[2] Conrad u. Brückner, Ztschr. f. physik. Chemie **4**, 631 (1889).
[3] Linnemann, Ann. Suppl. **3**, 262 (1865).

Alkohol, mit Alkoholaten keine Aether, mit essigsaurem Kalium keinen Ester, sondern zerfällt in Bromwasserstoff und Acetylen:

$$CH_2:CHBr - HBr = CH:CH;$$

auf feuchtes essigsaures Silber reagirt es bei 100° nicht, mit alkoholischem Ammoniak kann man es 48 Stunden auf 150° ohne Veränderung erhitzen[1], es reagirt weder mit Cyankalium noch mit Cyansilber bei längerem Erhitzen[2].

Ein interessantes Beispiel für den Einfluss der Stellung der Halogenatome auf den chemischen Charakter bietet auch das Verhalten der drei isomeren Brompropylene gegen Triäthylamin. Das Allylbromid

$$CH_2:CH\cdot CH_2Br$$

vereinigt sich mit dem tertiären Amin unter bedeutender Wärmeentwickelung zu einem quaternären Ammoniumbromid $(C_2H_5)_3(C_3H_5)NBr$. Gegenüber dem α- und β-Brompropylen ($CHBr:CH\cdot CH_3$ und $CH_2:CBr\cdot CH_3$) dagegen wirkt das Triäthylamin wie ein Alkali; es spaltet diese Verbindungen in Allylen $CH:C\cdot CH_3$ und Bromwasserstoff und vereinigt sich mit letzterem zu bromwasserstoffsaurem Triäthylamin[3].

Als ungesättigte Verbindungen sind die Monohalogen-Derivate der Aethylene zu Additionsreactionen befähigt, z. B.:

$$CH_2:CBr\cdot CH_3 + HBr = CH_3\cdot CBr_2\cdot CH_3.$$

Vinylhalogene. Sie können sowohl aus den dem Acetaldehyd entsprechenden Dihalogenäthanen (Aethylidenverbindungen), wie aus den Halogenadditionsprodukten des Aethylens durch Entziehung von Halogenwasserstoff gewonnen werden:

$$CH_3\cdot CHCl_2 - HCl = CH_2:CHCl$$
$$CH_2Br\cdot CH_2Br - HBr = CH_2:CHBr;$$

letzterer Weg wird gewöhnlich zur Gewinnung des Bromvinyls eingeschlagen. Auch bilden sie sich durch Anlagerung von Halogenwasserstoff an Acetylen:

$$CH:CH + HJ = CH_2:CHJ.$$

Vinylchlorid[4] $CH_2:CHCl$ ist ein farbloses Gas, das sich im Kältegemisch verflüssigen lässt; 1 Vol. Wasser löst bei 25° 0·8 Vol. Vinylchlorid, 1 Vol. absoluter Alkohol bei 23° 55 Vol. Im Sonnenlicht wird es zu einer zähen, blendend weissen Masse polymerisirt.

Vinylbromid[5] $CH_2:CHBr$ ist eine leicht bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit, in Wasser etwas löslich, siedet bei 16° und besitzt bei 14° das spec. Gew. 1·517. Im Sonnenlicht wird es zu einer festen weissen Masse polymerisirt, welche das spec. Gew. 2·075 zeigt und in Alkohol und Aether vollständig unlöslich ist; durch Zusatz einer geringen Menge Jod kann die Polymerisation verhindert werden.

---

[1] Vgl. Kutscheroff, Ber. **14**, 1532 (1881). — Engel, Bull. **48**, 94 (1887).

[2] Baumann, Ann. **163**, 311 (1872). [3] Reboul, Compt. rend. **92**, 1422 (1881).

[4] Regnault, Ann. **14**, 28 (1835). — Wurtz u. Frapolli, Ann. **108**, 223 (1858). — Baumann, Ann. **163**, 317 (1872). — Glinsky, Ztschr. Chem. **1867**, 676.

[5] Regnault, Ann. **15**, 65 (1835). — Baumann, Ann. **163**, 312 (1872). — Anschütz, Ann. **221**, 141 (1883). — Semenow, Ztschr. Chem. **1864**, 141. — Glinsky, ebenda **1867**, 675. — de Forcrand, Ann. ch. [5] **28**, 31 (1883). — Lwow, Ber. **11**, 1258 (1878). — Kutscheroff, Ber. **14**, 1532 (1881).

Vinyljodid[1] CH_2:CHJ ist flüssig, siedet bei 56° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 2·09.

Monohalogen-Derivate des Propylens. Je nach der Stellung des Halogenatoms sind drei Isomere zu unterscheiden, welche als α- und β-Propylenderivate und als Allylderivate bezeichnet werden, z. B.:

CHCl : CH·CH_3	CH_2 : CCl·CH_3	CH_2 : CH·CH_2Cl.
α-Chlorpropylen.	β-Chlorpropylen.	Allylchlorid.

Die folgende Tabelle Nr. 26 enthält die Siedepunkte und specifischen Gewichte der hierhergehörigen Verbindungen zusammengestellt. Das α-Jodpropylen ist noch nicht bekannt.

Tabelle Nr. 26.

	Formel	Siedepunkt	Specifisches Gewicht
Allylchlorid[1—6.19]	CH_2 : CH·CH_2Cl	46°	0·961 (0°)
Allylbromid[2.4.6.7.19]	CH_2 : CH·CH_2Br	70—71°	1·459 (0°)
Allyljodid[2.4.6.8.14.19]	CH_2 : CH·CH_2J	103°	1·870 (0°)
α-Chlorpropylen[9.15.16]	CHCl : CH·CH_3	35—36°	—
α-Brompropylen[9.16—18]	CHBr : CH·CH_3	60°	1·428 (19·5°)
β-Chlorpropylen[1.10.11]	CH_2 : CCl·CH_3	23°	0·931 (0°)
β-Brompropylen[9.11]	CH_2 : CBr·CH_3	48°	1·362 (20°)
β-Jodpropylen[12.13]	CH_2 : CJ·CH_3	82°	1·835 (0°)

Citate zu der Tabelle Nr. 26: [1] Oppenheim, Ann. **140**, 205 (1866); Ann. Suppl. **6**, 355 (1868). — [2] Tollens, Ann. **156**, 151 (1870). — [3] Brühl, Ann. **200**, 179 (1880). — [4] Zander, Ann. **214**, 142 (1882). — [5] R. Schiff, Ann. **220**, 98 (1883). — [6] Pribram u. Handl, Monatsh. **2**, 659 (1881). — [7] Grosheintz, Bull. **30**, 98 (1878). — [8] Linnemann, Ann. Suppl. **3**, 264 (1864). — [9] Reboul, Ann. ch. [5] **14**, 458 (1878). — [10] Friedel, Ann. **134**, 262 (1865). — [11] Linnemann, Ann. **138**, 123 (1866); **161**, 66 (1872). — [12] Oppenheim, Ztschr. Chem. **1865**, 719. — [13] Semenow, Ztschr. Chem. **1865**, 725. — [14] Niederist, Ann. **196**, 350 (1878). — [15] Wislicenus, Ann. **248**, 297, 305 (1888). — [16] Fittig, Ann. **259**, 28, 36 (1890). — [17] C. Kolbe, J. pr. [2] **25**, 391 (1882). — [18] Langbein, Ann. **248**, 322 (1888). — [19] Vaubel, Ber. **24**, 1685 (1891).

Allylchlorid und Allylbromid werden am besten aus dem Allylalkohol CH_2 : CH·CH_2·OH (vgl. S. 479) durch Austausch der Hydroxylgruppe gegen Halogen nach den S. 180—181 besprochenen Methoden gewonnen.

Zur Gewinnung des Allyljodids[2] dagegen benutzt man in der Regel seine reichliche Bildung bei der Einwirkung von Phosphor und Jod auf Glycerin:

$$C_3H_5(OH)_3 + P + J = C_3H_5J + HPO_2 + H_2O;$$

die Bedingungen der Reaction müssen so gewählt sein, dass das entstehende Jodallyl nicht Gelegenheit findet, durch Jodwasserstoff weiter verändert zu werden. Denn mit

[1] Regnault, Ann. **15**, 69 (1835). — Baumann, Ann. **163**, 309, 319 (1872). — Gustavson, Ber. **7**, 731 (1874).

[2] Berthelot u. de Luca, Ann. ch. [3] **43**, 258 (1855). — Claus, Ann. **131**, 59 Anm. (1864). — Oppenheim, Ann. Suppl. **6**, 354 (1868). — Kanonnikoff u. Saytzeff, Ann. **185**, 191 (1877). — James, Ann. **226**, 206 (1884). — G. Wagner, Ber. **9**, 1810 (1876). — Béhal, Bull. **47**, 875 (1887). — Malbot, Ann. ch. [6] **19**, 355, 363 (1890).

Jodwasserstoff vereinigt es sich zu Propylenjodid $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_2J$, welch' letzteres bei weiterer Einwirkung von Jodwasserstoff zu Isopropyljodid reducirt wird (vgl. S. 188, Darstellung des Isopropyljodids), in der Wärme dagegen in Jod und Propylen zerfällt.

Allylfluorid[1] C_3H_5Fl, aus Allyljodid und Fluorsilber erhalten, ist ein farbloses Gas, das sich gegen -1^0 verflüssigt, in Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist.

Die α-Derivate des Propylens erhält man in reinem Zustande aus den dem Propionaldehyd entsprechenden Dihalogenverbindungen durch Halogenwasserstoff-Entziehung:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2 - HCl = CH_3 \cdot CH : CHCl,$$

die β-Derivate aus den dem Aceton entsprechenden Isomeren (vgl. S. 545):

$$CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CH_3 - HBr = CH_3 \cdot CBr : CH_2;$$

unterwirft man die Halogen-Additionsprodukte des Propylens der Einwirkung des alkoholischen Kalis, so erhält man ein Gemenge:

$$CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br - HBr = \left\langle \begin{matrix} CH_3 \cdot CH : CHBr \\ \\ CH_3 \cdot CBr : CH_2 \end{matrix} \right. .$$

Die α-Derivate vereinigen sich viel schwerer mit Bromwasserstoff zu gesättigten Dihalogenverbindungen, als die β-Derivate — ein Umstand, der mit Vortheil zu ihrer Trennung in Gemischen verwerthet werden kann. Durch weitere Einwirkung von alkoholischen Alkalien liefern die α- und β-Derivate Allylen $CH_3 \cdot C \vdots CH$, während die Allylhalogene hierbei zum geringen Theil in Allen $CH_2 : C : CH_2$, der Hauptmenge nach aber in Allyläthyläther $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ übergehen.

II. Monohalogenderivate der Acetylenkohlenwasserstoffe.

Derivate des Acetylens. Chloracetylen[2] $CCl \vdots CH$ bildet sich bei der Zersetzung von Dichlorakrylsäure $CCl_2 : CH \cdot CO_2H$ durch wässrige Alkalien:

$$CCl_2 : CH \cdot CO_2Na = CCl \vdots CH + CO_2 + NaCl.$$

Es ist ein Gas von sehr merkwürdiger Unbeständigkeit; nur bei hinreichender Verdünnung mit Wasserstoff konnte es untersucht werden; in annähernd reinem Zustand zerfällt es nach einiger Zeit von selbst unter Explosion und Kohlenstoffabscheidung[3]. Es erzeugt in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gelbrothen, in ammoniakalischer Chlorsilberlösung einen weissen Niederschlag; beide Niederschläge sind äusserst explosiv. Das Vorliegen des Chloracetylens in diesem Gase ergiebt sich daraus, dass durch Einleiten desselben in Brom ein Tetrabrommonochloräthan C_2HBr_4Cl erhalten wird.

Bromacetylen[4] $CBr \vdots CH$ wird durch Zersetzung von symmetrischem Dibromäthylen mit wässrig-alkoholischer Natronlauge erhalten:

$$CHBr : CHBr - HBr = CBr \vdots CH,$$

wobei man wegen seiner Selbstentzündlichkeit in einer Stickstoffatmosphäre arbeiten muss. In einer Kältemischung lässt es sich zu einer leicht beweglichen, farblosen

---

[1] Meslans, Compt. rend. **111**, 882 (1890).
[2] Wallach, Ann. **203**, 88 (1880). — Zincke, Ber. **23**, 3783 (1890).
[3] Vgl. über derartige spontane Zersetzungen V. Meyer, Ann. **175**, 138 (1874).
[4] Reboul, Ann. **125**, 81 (1863). — Schmelz u. Beilstein, Ann. Suppl. **3**, 280 (1865). — Sabanejew, Ber. **18c**, 374 (1885).

Flüssigkeit verdichten. Am Licht erleidet es eine Polymerisation, wodurch es grösstentheils in unlösliche, nicht unzersetzt schmelzende Produkte, theilweise (zu etwa 10%) in symmetrisches Tribrombenzol $C_6H_3Br_3$ übergeht. In ammoniakalischer Kupferchlorürlösung erzeugt es einen Niederschlag von Acetylenkupfer.

Jodacetylen[1] CJ⋮CH entsteht aus Jodpropargylsäure CJ⋮C·CO_2H bei der Zersetzung ihres Bariumsalzes durch Kochen in wässriger Lösung:

$$CJ \vdots C \cdot CO_2H - CO_2 = CJ \vdots CH.$$

Es ist krystallinisch, sehr leicht schmelzbar und flüchtig, in Wasser ziemlich löslich, besitzt einen unangenehmen Geruch und scheint ausserordentlich giftig zu sein. Mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung giebt es einen purpurrothen Niederschlag, der sich bei Ueberschuss der Kupferlösung bald in ein Gemenge von Kupferjodür und Acetylenkupfer verwandelt. Beim Aufbewahren polymerisirt es sich zu einer krystallisirbaren Substanz vom Schmelzpunkt 171° (vermuthlich symmetr. Trijodbenzol).

Derivate des Allylens. Für Monosubstitutionsprodukte des Allylens lässt die Theorie zwei Structurfälle vorherrschen:

$$HC \vdots C \cdot CH_2X \qquad \text{und} \qquad XC \vdots C \cdot CH_3.$$

Die Verbindungen der ersten Art enthalten das einwerthige Radical CH⋮C·CH_2—, für welches die Benennung „Propargyl" (vgl. LIEBERMANN, S. 484) eingeführt ist, und werden daher als Propargyl-Verbindungen bezeichnet; von den Halogenverbindungen der zweiten Art ist nur das Jodallylen bekannt. Die Reactionsfähigkeit der Verbindungen wird wieder durch die Stellung des Halogenatoms beeinflusst (vgl. S. 470—471). Die Propargylhalogene, welche ihr Halogenatom am gesättigten Kohlenstoffatom enthalten, sind, wie die Alkylhalogene und Allylhalogene, reactionsfähig; so reagirt z. B. das Bromid leicht mit Rhodankalium (KCNS) unter Bildung der Verbindung C_3H_3·CNS; das Jodür verbindet sich mit Quecksilber leicht zu der Verbindung C_3H_3·Hg·J. Das isomere Jodallylen dagegen, dessen Jodatom am dreifach gebundenen Kohlenstoffatom haftet, besitzt nicht die Fähigkeit des doppelten Austausches.

Die Propargyl-Halogene[2] werden aus dem Propargylalkohol CH⋮CH·CH_2(OH) (s. S. 483) durch Einwirkung der Phosphorhalogenverbindungen erhalten. Das Chlorid CH⋮C·CH_2Cl siedet bei 65° (spec. Gew. bei 5°: 1·045), das Bromid CH⋮CH·CH_2Br bei 88—90° (spec. Gew. bei 20°: 1·52), das Jodid CH⋮CH·CH_2J bei 120° (spec. Gew. bei 0°: 2·018). Es sind stechend riechende Flüssigkeiten.

Das Jodallylen[3] CJ⋮C·CH_3 entsteht aus Allylensilber durch Einwirkung von Jodjodkaliumlösung und stellt ein Oel von höchst stechendem Geruch dar, welches bei etwa 98° siedet und ungefähr das spec. Gew. 1·7 besitzt.

---

[1] BAEYER, Ber. **18**, 2274 (1885).
[2] HENRY, Ber. **6**, 728 (1873); **7**, 761 (1874); **8**, 398 (1875); **17**, 1132 (1884).
[3] LIEBERMANN, Ann. **135**, 270 (1865).

Fünfzehntes Kapitel.

Einwerthige ungesättigte Alkohole und ihre Abkömmlinge.

Ungesättigte einwerthige Alkohole sind Verbindungen, welche sich von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Ersatz eines Wasserstoffatoms mittelst der Hydroxylgruppe ableiten. Analog der Unterscheidung, welche im vorigen Kapitel für die einwerthigen ungesättigten Halogenverbindungen öfters betont wurde, wird man auch hier vom Standpunkt der Theorie aus einerseits Alkohole, deren Hydroxylgruppe unmittelbar am Ort der mehrfachen Bindung haftet, und andererseits Alkohole, deren Hydroxylgruppe mit einem an der mehrfachen Bindung unbetheiligten Kohlenstoffatom verknüpft ist, einander gegenüberstellen.

Die Alkohole der letzteren Art, wie z. B.:

$$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot OH, \qquad \begin{matrix} CH_2:CH\cdot CH_2 \\ CH_2:CH\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot OH, \qquad CH\vdots C\cdot CH_2\cdot OH,$$

Allylalkohol — Diallylcarbinol — Propargylalkohol

können nach den meisten der für die gesättigten einwerthigen Alkohole angeführten Bildungsweisen (S. 143—147) gewonnen werden, wenn man von ungesättigten Verbindungen, statt von gesättigten, ausgeht, z. B.:

$$CH_2:CH\cdot CH_2\boxed{J + H\cdot}OH = HJ + CH_2:CH\cdot CH_2\cdot OH$$

$$CH_2:CH\cdot CHO + H_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot OH$$

$$\left\{\begin{array}{l} CH_2:CH\cdot CHO + Zn(C_2H_5)_2 = CH_2:CH\cdot CH\!<\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ O\cdot Zn\cdot C_2H_5 \end{matrix} \\ CH_2:CH\cdot CH\!<\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ O\cdot Zn\cdot C_2H_5 \end{matrix} + H_2O = CH_2:CH\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5 + ZnO + C_2H_6 \text{ etc.} \end{array}\right.$$

In ihrem Verhalten erhalten sie ihren Charakter einerseits durch die typischen Reactionen der alkoholischen Hydroxylgruppe (S. 150 ff.), andererseits durch die von der Gegenwart doppelter oder dreifacher Bindungen bedingten Eigenthümlichkeiten (vgl. S. 442 ff., 456).

Versucht man dagegen Alkohole zu gewinnen, die ihre Hydroxylgruppe an ungesättigten Kohlenstoffatomen enthalten, so sieht man in Reactionen, welche zu ihrer Bildung führen sollten, isomere Verbindungen entstehen; während z. B. durch Wasserabspaltung aus dem Aethylenglykol — dem einfachsten zweiwerthigen Alkohol —:

$$\begin{matrix} CH_2(OH) \\ | \\ CH_2(OH) \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH(OH) \end{matrix}$$

der Vinylalkohol entstehen könnte, bildet sich statt dessen der isomere Acetaldehyd[1]; während aus β-Brompropylen $CH_2:CBr\cdot CH_3$ durch Auswechselung des Broms gegen Hydroxyl ein β-Oxypropylen $CH_2:C(OH)\cdot CH_3$ zu erwarten ist, entsteht statt dessen beim Erhitzen mit Wasser[2] das

[1] Wurtz, Ann. **108**, 86 (1858). [2] Linnemann, Ann. **161**, 66 (1872).

isomere Aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$. So wurde man zu der Ansicht geführt, dass die Vereinigung der Hydroxylgruppe mit ungesättigten Kohlenstoffatomen in Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette eine nicht existenzfähige Atomgruppirung darstelle, und dass daher im Momente des Entstehens der Complex:

$$>C{=}CH(OH) \quad \text{in} \quad >CH{-}CHO,$$

$$>C{=}C(OH){-}C{<} \quad \text{in} \quad >CH{-}CO{-}C{<}$$

übergehe; statt der unbeständigen, ungesättigten Alkohole bilden sich demzufolge ihnen isomere Aldehyde bezw. Ketone[1].

Wenn auch heute noch die vorliegenden Erfahrungen im Allgemeinen für die Unbeständigkeit dieser Atomcomplexe sprechen, so darf doch ihre Existenzfähigkeit nicht mehr bestritten werden, seitdem der Vinylalkohol $CH_2:CH(OH)$ wenigstens als in ätherischer und wässriger Lösung bestehend nachgewiesen ist (s. unten), ohne freilich seiner Zersetzlichkeit wegen in reinem Zustand abgeschieden werden zu können, — seitdem ferner für den Formylcampher die Constitutionsformel:

$$C_8H_{14}\left<\begin{array}{l} C{=}CH(OH) \\ | \\ CO \end{array}\right.$$

sehr wahrscheinlich gemacht worden ist[2].

Derivate dieser unbeständigen Alkohole indessen, welche an Stelle des Hydroxyl-Wasserstoffatoms Radicale enthalten, wie z. B.:

$CH_2:CH \cdot O \cdot C_2H_5$ Vinyläthyläther, $CH_2:CH \cdot O \cdot CH:CH_2$, Divinyläther

sind in grösserer Zahl erhalten und als beständig befunden worden. Es kann dies kaum auffällig erscheinen; der Uebergang von

$$CH_2:CH(OH) \quad \text{in} \quad CH_3 \cdot CHO$$

erfordert ja nur den Platzwechsel eines Wasserstoffatoms — des leichtesten und daher jedenfalls auch beweglichsten Atoms, das wir kennen; der Uebergang von

$$CH_2:CH \cdot O \cdot C_2H_5 \quad \text{in} \quad CH_2(C_2H_5) \cdot CHO$$

dagegen, der vielleicht auch das Aufsuchen einer stabileren Atomgruppirung bedeuten würde, bedürfte der Verschiebung einer ganzen Atomgruppe.

I. Alkohole von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-1}(OH) = C_nH_{2n}O$.

Vinylalkohol $CH_2:CH(OH)$ ist 1889 von Poleck und Thümmel[3] als ständiger Begleiter des Diäthyläthers (vgl. S. 196—197) constatirt worden. Er entsteht schon bei der Bereitung des Aethers und bildet

[1] Vgl. Erlenmeyer, Ber. **13**, 309 (1880).
[2] Vgl. Claisen, Sitzungsber. d. math.-phys. Klasse d. bayer. Akad. **20**, 459 (1890).
[3] Ber. **22**, 2863.

sich — gleichzeitig mit Wasserstoffsuperoxyd — aus reinem Aether durch Oxydation mittelst des atmosphärischen Sauerstoffs. Auf seine Gegenwart wurden die genannten Forscher dadurch aufmerksam, dass die gewöhnlichen Aethersorten beim Durchschütteln mit einer Mischung aus Quecksilberchlorid und Kaliumbicarbonat-Lösung (alkalische Lösung von Quecksilbermonoxychlorid) einen weissen amorphen Niederschlag (Vinylquecksilberoxychlorid) in schwankenden Mengen (0.89 bis 6·64%) lieferten, welcher die Zusammensetzung $Hg_3Cl_2O_2C_2H_3$ besitzt. In dieser Verbindung nehmen Poleck und Thümmel die Vinylgruppe an, indem sie sich darauf stützen, dass bei der Zersetzung mit Chlor-, Jod- und Cyanwasserstoff flüchtige Vinylverbindungen zu entstehen scheinen, dass Vinylchlorid und Vinyljodid in alkoholischer Lösung mit obiger Quecksilberlösung denselben Niederschlag erzeugen, und dass bei Behandlung desselben mit kochender Kalilauge eine dunkelgrüne, fast schwarze Verbindung von der Zusammensetzung $Hg_4C_2H_5O_4$ entsteht, welche in Anbetracht ihrer überaus heftigen Explosivität als ein Acetylen-Derivat anzusprechen ist.

Destillirt man den auf die Quecksilberlösung reagirenden Aether mit Phenylhydrazin, so erweist sich das Destillat als unwirksam auf die alkalische Quecksilberoxychloridlösung, und im Rückstand findet man das Hydrazon des Acetaldehyds $CH_3·CH:N·NH·C_6H_5$. Acetaldehyd selbst kann aber nicht die Beimengung des Aethers darstellen, da einerseits die Silberspiegel-Reaction mit dem gewöhnlichen Aether ausbleibt, andererseits Acetaldehyd nicht jene weisse Quecksilberverbindung erzeugt. Es ist demnach hierbei eine Umlagerung der Vinylgruppe $CH_2{=}CH{—}$ in die Aethylidengruppe $CH_3{—}CH{=}$ anzunehmen.

Durch Ausschütteln des Aethers mit Wasser lässt sich der Vinylalkohol in wässrige Lösung überführen. Durch fractionirte Destillation der letzteren wurden zwei auf die Quecksilberlösung lebhaft reagirende Fractionen von den Siedepunkten 30—31° und 37—38° erhalten. Doch konnten dieselben nicht rein genug erhalten werden, um ihre Zusammensetzung durch Dampfdichtebestimmung und Analyse festzustellen. Kalilauge bräunt diese Destillate, indem sich Harzklümpchen abscheiden, und der Geruch nach Aldehydharz auftritt.

Derivate des Vinylalkohols. Ueber die dem Vinylalkohol entsprechenden Halogen-Derivate vgl. S. 470—472.

Divinyläther[1] $CH_2:CH·O·CH:CH_2$ — eine farblose, bei 39° siedende, dem Diäthyläther ähnlich riechende Flüssigkeit — ist aus Vinylsulfid durch Einwirkung von trockenem Silberoxyd erhalten worden. — Vinyläthyläther[2] $CH_2:CH·O·CH_2·CH_3$ entsteht aus Monochloracetal $CH_2Cl·CH(O·C_2H_5)_2$ durch Behandlung mit Natrium: $CH_2Cl·CH(O·C_2H_5)_2 + Na_2 = CH_2:CH(OC_2H_5) + NaCl + NaO·C_2H_5$, ferner aus Jodäthyläther $CH_2J·CH_2·O·C_2H_5$ durch Einwirkung von alkoholischem Kali; er siedet bei 35·5°, besitzt bei 14·5° das spec. Gew. 0·762, verbindet sich mit Chlor

[1] Semmler, Ann. **241**, 90 (1887).

[2] Wislicenus, Ann. **192**, 106 (1878). — Henry, Compt. rend. **100**, 1007 (1885).

zu Dichloräther (s. S. 198) und wird von verdünnter Schwefelsäure in Acetaldehyd und Aethylalkohol gespalten.

Vinylsulfid[1] $CH_2:CH \cdot S \cdot CH:CH_2$ bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Oels von Allium ursinum. Es stellt ein knoblauchartig riechendes Oel dar, welches bei 101° siedet und das spec. Gew. 0·912 besitzt. Durch Oxydationsmittel wird es nicht in ein Sulfoxyd oder Sulfon übergeführt, sondern liefert unter Abspaltung des Schwefels Oxalsäure und Kohlensäure. Von trockenem Silberoxyd wird es in Vinyläther (s. oben) verwandelt; feuchtes Silberoxyd erzeugt zuerst Vinylalkohol, der sich sofort in Acetaldehyd umlagert, welch letzterer dann zu Essigsäure oxydirt wird.

Vinylamin[2] $CH_2:CH \cdot NH_2$ wird aus dem Bromäthylamin $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot NH_2$ durch Bromwasserstoffentziehung mittelst feuchten Silberoxyds gewonnen; auch entsteht sein Bromhydrat schon beim kurzen gelinden Erwärmen der wässrigen Lösung des Bromäthylamins durch Umlagerung:

$$CH_2Br \cdot CH_2 \cdot NH_2 = CH_2 : CH \cdot NH_2.HBr.$$

Die stark alkalisch reagirende Base ist nicht als solche abgeschieden, sondern lediglich in wässriger Lösung und in Form ihrer Salze untersucht. Sehr charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Jodkaliumwismuthlösung, welche selbst in sehr verdünnten, mit Salzsäure übersättigten Lösungen eine feurigrothe, krystallinische Fällung von Vinylaminwismuthjodid, $3C_2H_6NJ.2BiJ_3$, hervorruft. Das Vinylamin ist sehr veränderlich; die neutrale Lösung seines Chlorhydrats zersetzt sich durch Erhitzen, die Lösung der freien Base sogar schon in der Kälte. Beim Eindampfen seiner mit Mineralsäuren übersättigten Lösungen erleidet es Additionsreactionen; so entsteht mit Salzsäure Chloräthylamin:

$$CH_2 : CH \cdot NH_2 + HCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot NH_2,$$

analog wirken Brom- und Jodwasserstoff; Salpetersäure bewirkt durch Wasseranlagerung die Bildung von Oxyäthylamin:

$$CH_2 : CH \cdot NH_2 + H_2O = CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2;$$

mit Schwefelsäure erfolgt Zusammentritt zu Amidoäthylschwefelsäure:

$$CH_2 : CH \cdot NH_2 + OH \cdot SO_2 \cdot OH = \begin{array}{l} CH_2 - O - SO_2 \\ \quad\quad\ \ \text{v} \quad\quad\ | \\ CH_2 - NH_3 - O \end{array},$$

mit schwefliger Säure Zusammentritt zu Taurin (Amidoäthylsulfosäure):

$$CH_2 : CH \cdot NH_2 + H_2SO_3 = CH_2(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot NH_2.$$

Das Neurin[3] — eine für die physiologische Chemie ausserordent-

---

[1] Semmler, Ann. **241**, 90 (1887).

[2] Gabriel, Ber. **21**, 1049, 2664 (1888).

[3] A. W. Hofmann, Compt. rend. **47**, 559 (1858). — Baeyer, Ann. **140**, 311 (1866). — Liebreich, Ber. **2**, 12 (1869). — Brieger, Ber. **16**, 1190, 1406 (1883); **17**, 516, 1137 (1884). — Marino-Zucco, Ber. **17**, 1043 (1884). — Hundeshagen, J. pr. [2] **28**, 245 (1883).

lich wichtige Substanz — stellt ebenfalls eine ein Vinylradical enthaltende Base, nämlich das Trimethylvinylammoniumhydroxyd

$$(CH_3)_3N\langle{}^{CH:CH_2}_{OH},$$

dar; es ergiebt sich dies aus seiner künstlichen Bildung durch Behandlung des aus Aethylenbromid $CH_2Br\cdot CH_2Br$ und Trimethylamin entstehenden quaternären Bromids $(CH_3)_3N\langle{}^{CH_2\cdot CH_2Br}_{Br}$ mit Silberoxyd. Wichtiger indess als diese Synthese ist seine Entstehung bei der Fäulniss von Fleisch und anderen fermentativen Vorgängen; dieselbe ist zurückzuführen auf eine Spaltung des in allen pflanzlichen und thierischen Geweben verbreiteten Lecithins, dessen Molecül das im Vergleich mit dem Neurin um ein Wassermolecül reichere Cholin:

$$(CH_3)_3N\langle{}^{CH_2\cdot CH_2(OH)}_{OH}$$

enthält. Das Neurin zeigt die allgemeinen Eigenschaften quaternärer Ammoniumbasen, ist in Wasser sehr löslich und reagirt stark alkalisch; sein Chlorhydrat ist sehr leicht löslich.

Allylalkohol, $C_3H_6O = CH_2:CH\cdot CH_2(OH)$, ist unter den ungesättigten Alkoholen der bestgekannte. Er ist von Cahours und Hofmann[1] zuerst dargestellt, von Tollens besonders eingehend untersucht. Tollens und Henninger[2] arbeiteten die seither stets zur Gewinnung des Allylalkohols benutzte Methode aus, welche auf der Reaction zwischen Oxalsäure und Glycerin beruht. Bei diesem schon für die Ameisensäure-Darstellung besprochenen Process (vgl. S. 316) bildet sich zunächst ein Ameisensäureester des Glycerins, welcher nun bei weiterem Erhitzen in Allylalkohol, Kohlensäure und Wasser zerfällt:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot O\cdot CO\cdot H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + CO_2 + H_2O.$$

Darstellung: Man erhitzt 4 Th. Glycerin mit 1 Th. Oxalsäure; der letzteren setzt man, um einen häufig vorkommenden und den Process ungünstig beeinflussenden Gehalt derselben an Alkali unschädlich zu machen, $^1/_4$—$^1/_2$ % Salmiak zu; in das Gemisch wird ein Thermometer eingesenkt. Man beobachtet nun zunächst eine reichliche Kohlensäureentwickelung (Bildung des Ameisensäureglycerinesters, vgl. S. 316), während welcher sich das Thermometer längere Zeit unterhalb 130° hält; dann beginnt es zu steigen; zwischen 205 und 210° tritt unter erneuter Gasentwickelung der Zerfall des Ameisensäureglycerinesters ein. Von 195° an sammelt man das Destillat, erhitzt sehr langsam, so dass das Thermometer längere Zeit 220—230° zeigt, und hört bei 260° auf. (Der Destillationsrückstand — überschüssig angewendetes

[1] Ann. **102**, 285 (1857).
[2] Ann. **156**, 134 (1870); vgl. ferner Ann. **167**, 222 Anm. (1873).

Glycerin — kann zu neuen Operationen mit einer etwas verringerten Menge Oxalsäure dienen.) Das Destillat enthält ausser dem Allylalkohol Wasser, etwas Ameisensäureallyläther, Glycerin, Allylglycerinäther und Akroleïn; durch eine erneute Destillation, die so lange fortgesetzt wird, bis eine Probe mit Kaliumcarbonat keine Oeltropfen mehr abscheidet, erhält man ein reineres Produkt, aus welchem der rohe Allylalkohol durch Kaliumcarbonat abgesondert wird. Letzterer wird nun mit 5 bis 10 % pulverigem Kali 24 Stunden zur Zerstörung des Akroleïns stehen gelassen, dann abdestillirt, darauf mit geglühter Pottasche getrocknet und rectificirt. Zur völligen Entwässerung muss man wasserfreien Baryt verwenden, wobei man indess infolge der Bildung eines Bariumallylats Verlust erleidet[1]. Die Ausbeute beträgt 20—25 % von der verwendeten Oxalsäure.

Kleine Mengen von Allylalkohol sind im rohen Holzgeist enthalten[2].

Der Allylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit, welche sehr stechend riecht, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist und aus diesen Lösungen wieder durch Kaliumcarbonat abgeschieden wird. Bei etwa —50° erstarrt er[3], siedet bei 96·5° und besitzt bei 0° das spec. Gewicht[4] 0·872.

Das Verhalten des Allylalkohols zeigt, dass sein Molecül einerseits eine doppelte Bindung, andererseits die Gruppe $—CH_2(OH)$ enthält, dass ihm demnach die Structurformel:

$$CH_2 : CH \cdot CH_2(OH)$$

zuertheilt werden muss. Das Vorhandensein der doppelten Bindung ergiebt sich aus seinem Additionsvermögen; er vermag 2 Halogenatome aufzunehmen, um in gesättigte Verbindungen überzugehen[5]. Die Gegenwart der für die primären Alkohole charakteristischen Gruppe $—CH_2(OH)$ lässt sich aus den Beziehungen folgern, die zwischen dem Allylalkohol und dem Akroleïn (vgl. S. 552) bestehen. Letztere Verbindung C_3H_4O zeigt durchaus den Charakter eines Aldehyds; sie wird leicht zu einer Säure $C_3H_4O_2$ (Akrylsäure, s. S. 495) oxydirt und lässt sich andererseits zu einem Alkohol C_3H_6O reduciren, und dieser Alkohol ist nichts anderes als der Allylalkohol[6]. Diese Uebergänge zeigen, dass der Allylalkohol als Reductionsprodukt eines Aldehyds der Klasse der primären Alkohole zugerechnet werden muss:

$$\underset{\text{Allylalkohol}}{\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2(OH) \end{array}} \longleftarrow \underset{\text{Akroleïn}}{\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CHO \end{array}} \longrightarrow \underset{\text{Akrylsäure}}{\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CO \cdot OH \end{array}} .$$

Man sollte nun erwarten, den Allylalkohol leicht durch Zufuhr von zwei Wasserstoffatomen in normalen Propylalkohol verwandeln zu können.

---

[1] Vincent u. Delachanal, Compt. rend. **90**, 1360 (1880).
[2] Aronheim, Ber. **7**, 1381 (1874). — Grodzki u. Krämer, Ber. **7**, 1493 (1874).
[3] Tollens u. Henninger, Ann. **156**, 137 (1870).
[4] Zander, Ann. **214**, 140 (1882). — R. Schiff, Ann. **220**, 102 (1883).
[5] Tollens, Ann. **156**, 164 (1870). — H. Hübner u. Lellmann, Ber. **13**, 460 (1880).
[6] Linnemann, Ann. Suppl. **3**, 260 (1865). — Claus, Ber. **3**, 407 (1870).

Die Wasserstoffaufnahme erfolgt indess in alkalischer Lösung, wenn überhaupt, sehr schwierig; durch Behandlung des Allylalkohols mit nascirendem Wasserstoff in saurer Lösung hat man Gemische erhalten, in welchen sich die Gegenwart beträchtlicher Mengen von Propylalkohol neben viel unverändertem Allylalkohol nachweisen liess; doch ist es nicht gelungen, den normalen Propylalkohol in Substanz als Reductionsprodukt abzuscheiden[1]. — In einer complexen Reaction entsteht neben vielen anderen Produkten der normale Propylalkohol beim Erhitzen des Allylalkohols mit Kali[2].

Die Oxydation[3] des Allylalkohols kann nach zwei verschiedenen Richtungen verlaufen. Der Angriffspunkt ist entweder die Gruppe $—CH_2(OH)$ oder der Ort der Doppelbindung. Im ersten Fall bildet sich das Akroleïn und die Akrylsäure, im zweiten Fall entsteht durch Anlagerung zweier Hydroxylgruppen (vgl. S. 445—446) das Glycerin $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat verläuft der Process vorwiegend im Sinne der Glycerinbildung.

Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren[4] erleidet der Allylalkohol Veränderungen, durch welche unter anderen Produkten ein ungesättigter Aldehyd $C_6H_{10}O$ (Methyläthylakroleïn, vgl. S. 528) und Propylenglykol $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$ (vgl. S. 568) entsteht.

Derivate des Allylalkohols. Die dem Allylalkohol entsprechenden Halogenverbindungen sind schon im vorigen Kapitel (S. 470, 472) besprochen.

Eine Reihe weiterer Allylverbindungen sind in der Tabelle Nr. 27 (S. 482) zusammengestellt; kurz hervorgehoben seien die folgenden.

Das Allylsulfid[5] $(C_3H_5)_2S$ verdient wegen seines Vorkommens im Knoblauchöl — dem bei der Destillation der Zwiebeln von Allium sativum mit Wasser erhältlichen flüchtigen Oele — Interesse. Als Hauptbestandtheil dieses Oeles ist es 1844 von Wertheim erkannt und Schwefelallyl genannt worden; hierher rührt die Bezeichnung Allyl für das Radical C_3H_5, die sich bis heute erhalten hat. Auch einige andere Pflanzen liefern bei der Behandlung mit Wasser — vermuthlich durch Zersetzung complicirterer Substanzen infolge von Gährungsprocessen — Allylsulfid. Künstlich erhält man dasselbe durch Einwirkung von Allyljodid auf Kaliumsulfid. Es stellt ein farbloses, unangenehm riechendes Oel dar, welches in Wasser kaum löslich ist. Mit Silbernitrat tritt es zu der Verbindung $(C_3H_5)_2S.AgNO_3$ zusammen; bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid und Platinchlorid in alkoholischer Lösung tritt theil-

[1] Vgl. Tollens, Ann. **156**, 159 (1870). — Linnemann, Ber. **7**, 856 (1874).

[2] Tollens, Ann. **159**, 92 (1871).

[3] Tollens u. Rinne, Ann. **159**, 110 (1871). — Kekulé u. Rinne, Ber. **6**, 386 (1873). — G. Wagner, Ber. **21**, 3351 (1888).

[4] Salonina, Ber. **20c**, 699 (1887).

[5] Wertheim, Ann. **51**, 289 (1844); **55**, 302 (1845). — Pless, Ann. **58**, 37 (1846). — Cahours u. A. W. Hofmann, Ann. **102**, 291 (1857). — Ludwig, Ann. **139**, 121 (1866). — Semmler, Ann. **241**, 117 (1887).

Tabelle Nr. 27.

Name	Formel (All = C_3H_5)	Siedepunkt	Spec. Gewicht
Diallyläther[1—3]	$(All)_2O$	94°	0·822 (0°)
Allyläthyläther[1.2.4—7.22.24]	$All\cdot O\cdot C_2H_5$	67°	0·765 (20°)
Allylnitrit[8]	$All\cdot O\cdot NO$	44°	0·955 (0°)
Allylnitrat[5]	$All\cdot O\cdot NO_2$	106°	1·09 (10°)
Allylacetat[1.4]	$All\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$	104°	0·928 (20°)
Allylmercaptan[1.9.23]	$All\cdot SH$	90°	—
Allylsulfid[10]	$(All)_2S$	140°	0·888 (27°)
Allylamin[1.11—17]	$All\cdot NH_2$	57°	0·864 (15°)
Diallylamin[1.18.19]	$(All)_2NH$	111°	—
Triallylamin[1.8.19—21]	$(All)_3N$	155—156°	0·821 (0°)
Aethylallylamin[13.16]	$All\cdot NH\cdot C_2H_5$	84—86°	—
Diäthylallylamin[13.16]	$All\cdot N(C_2H_5)_2$	110—113°	—

Citate zu der Tabelle Nr. 27: [1] Cahours u. A. W. Hofmann, Ann. **102**, 290 (1857). — [2] Berthelot u. de Luca, Ann. ch. [3] **48**, 290 (1856). — [3] Zander, Ann. **214**, 146, 151 (1882). — [4] Brühl, Ann. **200**, 177, 179 (1879). — [5] Henry, Ber. **5**, 449 (1872). — [6] Oppenheim, Ztschr. Chem. **1866**, 573. — [7] Markownikow, Ztschr. Chem. **1865**, 554. — [8] Bertoni, Jb. **1885**, 1157. — [9] Gerlich, Ann. **178**, 87 (1875). — [10] Nasini u. Scala, Jb. **1886**, 296—297. — [11] A. W. Hofmann, Ber. **1**, 182 (1868). — [12] Oeser, Ann. **134**, 8 (1865). — [13] Rinne, Ann. **168**, 262 (1873). — [14] Andreasch, Monatsh. **5**, 35 (1884). — [15] Ostwald, J. pr. [2] **33**, 362 (1886). — [16] Liebermann u. Paal, Ber. **16**, 523 (1883). — [17] R. Schiff, Ber. **19**, 565. — [18] Ladenburg, Ber. **14**, 1879 (1881). — [19] Liebermann u. Hagen, Ber. **16**, 1641 (1883). — [20] Grosheintz, Bull. **31**, 390 (1879). — [21] Pinner, Ber. **12**, 2054 (1879). — [22] Kirschner, Ber. **23c**, 194 (1890). — [23] Keutzer, Archiv d. Pharm. **228**, 2 (1889). — [24] Vaubel, Ber. **24**, 1690 (1891).

weise Umsetzung zu Allylchlorid und Quecksilbersulfid bezw. Platinsulfid ein, und es bilden sich complexe Verbindungen aus Allylchlorid, Allylsulfid, Metallchlorid und Metallsulfid, wie z. B. $2C_3H_5Cl.2HgCl_2.(C_3H_5)_2S.2HgS$.

Allylamin $C_3H_5\cdot NH_2$ wird am besten durch Zersetzung des Allylsenföls $C_3H_5\cdot N:CS$ mit concentrirter Schwefelsäure erhalten:

$$C_3H_5\cdot N:CS + H_2O = C_3H_5\cdot NH_2 + COS.$$

Es ist eine farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit von penetrant ammoniakalischem, entfernt lauchartigem Geruch.

Quecksilberallyljodid[1] $C_3H_5\cdot HgJ$ bildet sich sehr leicht (vgl. S. 470) schon in der Kälte durch Schütteln von Allyljodid mit Quecksilber; es krystallisirt in silberglänzenden Schuppen, färbt sich rasch gelb, schmilzt bei 135°, ist in Wasser kaum, in kaltem Alkohol schwer, in Aceton und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich, riecht lauchartig und greift die Haut an.

---

[1] Zinin, Ann. **96**, 363 (1855). — Linnemann, Ann. Suppl. **3**, 262 (1865). — Oppenheim, Ber. **4**, 670 (1871).

Der Aethyläther[1] des dem Allylalkohol isomeren, an sich unbeständigen (vgl. S. 475—476) **Isopropenylalkohols** $CH_2:C(OH)\cdot CH_3$ entsteht beim Erhitzen von Allylen mit alkoholischem Kali auf 170—180°:

$$CH_3\cdot C:CH + C_2H_5\cdot OH = CH_3\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH_2.$$

Er siedet bei 62--63°, besitzt bei 0° das spec. Gew. 0·790, wird von einprocentiger Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur rasch in Aceton und Aethylalkohol zersetzt, von concentrirter Jodwasserstoffsäure vollständig verharzt.

Höhere Alkohole der Reihe $C_nH_{2n}O$ sind in grösserer Zahl erhalten worden. Zur Gewinnung primärer Alkohole führte die Reduction von ungesättigten Aldehyden[2] oder die Zersetzung von Chloriden $C_nH_{2n-1}\cdot CH_2Cl$ durch Alkalien[3]; secundäre Alkohole wurden durch Einwirkung von Zinkalkylen auf ungesättigte Aldehyde[4] (vgl. S. 145) und durch Reduction von ungesättigten Ketonen[5], tertiäre durch Einwirkung von Allyljodid und Zink auf Ketone[6] (vgl. S. 147), sowie aus tertiären Chloriden[7] $C_nH_{2n-1}Cl$ durch Austausch von Cl gegen OH dargestellt.

II. Alkohole von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-3}(OH) = C_nH_{2n-2}O$.

In dieser Gruppe hat man zu unterscheiden zwischen Alkoholen, deren Molecül eine dreifache Bindung enthält, und solchen, deren Molecül zwei doppelte Bindungen aufweist.

Der **Propargylalkohol** $CH\vdots C\cdot CH_2\cdot OH$ ist bisher das einzige Beispiel für Alkohole der ersten Art. Henry[8] gelangte zu demselben auf folgendem Wege; das dem Glycerin $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH)$ entsprechende Tribromhydrin $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ liefert durch Zersetzung mit festem Kalihydrat Epidibromhydrin $CH_2:CBr\cdot CH_2Br$, letzteres bei der Einwirkung von essigsaurem Kali den Essigester des Bromallylalkohols $CH_2:CBr\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$, aus welchem man den Bromallylalkohol selbst durch Verseifung erhält; durch Erhitzen desselben mit wässrigem Kali bildet sich nun infolge von Bromwasserstoff-Entziehung der Propargylalkohol:

$$\begin{array}{c} CH_2Br \\ CHBr \\ CH_2Br \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2Br \\ | \\ CBr \\ \| \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2(OH) \\ | \\ CBr \\ \| \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2(OH) \\ | \\ C \\ ||| \\ CH \end{array}.$$

[1] Faworsky, Ber. **21c**, 614 (1888).

[2] Lieben u. Zeisel, Jb. **1881**, 595. Monatsh. **4**, 21 (1883). — Perkin, Ber. **15**, 2808 (1882); **16**, 211 (1883).

[3] Scheschukow, Ber. **17c**, 414 (1884). — Kondakow, Ber. **21c**, 440 (1888).

[4] G. Wagner, Ber. **17c**, 316 (1884).

[5] Crow, Ann. **201**, 42 (1880).

[6] M., P. u. A. Saytzew, Ann. **185**, 151, 175 (1876); **196**, 109 (1878). — Saytzew u. Schirokow, Ann. **196**, 113 (1878). — Semljanitzin, J. pr. [2] **23**, 263 (1889). — Dieff, J. pr. [2] **27**, 364 (1883). — Lebedinsky, J. pr. [2] **23**, 22 (1880). — Putochin, Ber. **16**, 2285 (1883). — Kononowitz, J. pr. [2] **30**, 399 (1885).

[7] Chupotzky u. Mariutza, Ber. **22c**, 760 (1889).

[8] Ber. **5**, 453, 569 (1872); **6**, 729 (1873); **8**, 399 (1875).

Der Propargylalkohol ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack; er löst sich in Wasser, wird aus dieser Lösung durch Kaliumcarbonat abgeschieden, siedet bei 114—115° und besitzt bei 21° des spec. Gew. 0·963. Die Gegenwart der Hydroxylgruppe giebt sich bei der Einwirkung von Phosphorhalogenen kund, welche zur Bildung der Propargylhalogene (vgl. S. 474) führt. Als ungesättigte Verbindung verbindet er sich lebhaft mit Brom und Bromwasserstoff. Als Acetylenderivat wird er durch die Fähigkeit, Metallverbindungen einzugehen, charakterisirt; in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung erzeugt er einen zeisiggelben Niederschlag ($Cu_2(C_3H_3O)_2$), in ammoniakalischer Silberlösung einen weissen Niederschlag (AgC_3H_3O); diese Metallverbindungen verbrennen beim Erhitzen lebhaft unter Explosion. Beim Erhitzen mit Aetzkali liefert der Propargylalkohol Acetylen und Ameisensäure.

Schon vor Henry's Darstellung des Propargylalkohols hatte Liebermann[1] Aether desselben[2] gefunden, welche ebenfalls die Fähigkeit zeigten, Silber durch Substitution für Wasserstoff aufzunehmen. Um an diese hervorstechende Eigenschaft, ferner an die Zahl der Kohlenstoffatome zu erinnern, schlug Liebermann für das Radical C_3H_3 (= $CH\vdots C\cdot CH_2$—) die Bezeichnung „Propargyl" vor. Er gewann den Propargyläthyläther $C_3H_3\cdot O\cdot C_2H_5$ zuerst aus dem Glyceryltribromid durch Einwirkung von alkoholischem Kali:

$$CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2Br + 3\,K\cdot OC_2H_5 = CH\vdots C\cdot CH_2\cdot OC_2H_5 + 3\,K\cdot Br + 2\,C_2H_5\cdot OH;$$

leichter erhält man ihn, indem man dem Allyläthyläther ein Molecül Brom addirt und darauf successive zwei Molecüle Bromwasserstoff entzieht:

$$C_3H_5\cdot O\cdot C_2H_5 \longrightarrow C_3H_5Br_2\cdot O\cdot C_2H_5 \longrightarrow C_3H_4Br\cdot O\cdot C_2H_5 \longrightarrow C_3H_3\cdot O\cdot C_2H_5.$$

Der Propargyläthyläther ist eine Flüssigkeit von penetrantem Geruch, siedet bei 81—85° und besitzt bei 7° das spec. Gew. 0·83. Seine Silberverbindung $C_3H_2Ag\cdot O\cdot C_2H_5$ ist weiss, die Kupferverbindung $Cu_2(C_3H_2\cdot O\cdot C_2H_5)_2$ gelb.

Propargylacetat[3] $C_3H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (aus Propargylalkohol und Acetylchlorid) siedet bei 124—125° und besitzt bei 12° das spec. Gew. 1·003.

Propargylamin[4] $C_3H_3\cdot NH_2$ wird aus dem Dibrompropylamin — dem Bromadditionsprodukt des Allylamins — durch Einwirkung von Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung erhalten:

$$CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH_2 + 2\,NaO\cdot C_2H_5 = CH\vdots C\cdot CH_2\cdot NH_2 + 2\,NaBr + 2\,C_2H_5\cdot OH;$$

nur bei völligem Ausschluss von Wasser gelingt seine Darstellung. Die freie Base scheint eine ausserordentlich grosse Löslichkeit in Wasser zu besitzen und konnte

---

[1] Ann. **135**, 278 (1865).

[2] Vgl. ferner Baeyer, Ann. **138**, 196 (1866). — Liebermann u. Kretzschmer, Ann. **158**, 230 (1871). — Oppenheim, Ann. Suppl. **6**, 373 (1868). — Henry, Ber. **5**, 188, 274, 455 (1872). Compt. rend. **93**, 388 (1881). — Eltekow, Ber. **10**, 1903 (1877).

[3] Henry, Ber. **6**, 729 (1873).

[4] Paal u. Hermann, Ber. **22**, 3076 (1889).

bisher nur in wässriger oder alkoholischer Lösung erhalten werden. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit alkoholischer Oxalsäure-Lösung fällt das saure Oxalat $C_3H_5 \cdot NH_2 . C_2H_2O_4$ (Schmelzpunkt 143°) in feinen weissen Nadeln aus; seine wässrig-ammoniakalische Lösung giebt mit ammoniakalischer Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag, der, trocken erhitzt, ziemlich stark verpufft. Das Chlorhydrat $C_3H_5 \cdot NH_2 . HCl$ ist nur durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Base zu gewinnen, beim Eindunsten seiner wässrigen Lösung tritt unter Abscheidung von Salmiak Zersetzung ein.

Die Gruppe der **Alkohole mit zwei Doppelbindungen** wird vertreten durch eine Anzahl von künstlich gewonnenen Alkoholen, die in ihrem Molecül zwei Allylgruppen enthalten und aus Fettsäureestern durch Einwirkung von Allyljodid und Zink erhalten wurden[1]. So entsteht aus Ameisensäureester in dieser Reaction (vgl. S. 145) das Diallylcarbinol $(C_3H_5)_2CH(OH)$; aus den Homologen des Ameisensäureesters werden tertiäre Alkohole gewonnen, z. B. aus Essigsäureäthylester, Allyljodid und Zink das Methyldiallylcarbinol $(CH_3)(C_3H_5)_2C(OH)$.

Neuerdings hat es sich gezeigt, dess Alkohole mit zwei Doppelbindungen in der Natur vorkommen. Als Hauptbestandtheile der ätherischen Oele hat man schon lange einerseits Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ — Terpene —, andererseits sauerstoffhaltige Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$, $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{16}O$ erkannt, welch' letztere als „Campherarten" zusammengefasst werden. Für einige dieser Campherarten war nachgewiesen, dass sie Benzolderivate sind, demnach ringförmige Atomgruppirungen enthalten; jetzt hat sich nun durch Untersuchungen von SEMMLER ergeben, dass unter den Campherarten ungesättigte Verbindungen der Fettreihe — Alkohole, Aldehyde oder Ketone — mindestens ebenso zahlreich sind, als die der aromatischen Reihe angehörigen Verbindungen. Von diesen „olefinischen Campherarten", wie sie Semmler nennt, sind an dieser Stelle einige ungesättigte Alkohole $C_{10}H_{18}O$ zu erwähnen: Coriandrol[2] (aus Corianderöl), Linalool[3] (aus Linaloeöl) und Geraniol; letzteres ist seiner Constitution nach völlig aufgeklärt und sei daher näher besprochen.

Geraniol[4] $C_{10}H_{18}O$ bildet den Hauptbestandtheil (etwa 90%) des indischen Geraniumöls (von Andropogon Schoenanthus L.), welches vielfach zur Verfälschung des Rosenöls benutzt wird. Es ist ein farbloses Oel von äusserst angenehmem Birnengeruch, siedet unter 17 mm Druck bei 120·5—122·5°, unter gewöhnlichem Druck bei 232—233° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 0·890. Es ist ein Alkohol $C_{10}H_{17}(OH)$; denn

[1] M., P. u. A. SAYTZEW, Ann. **185**, 129 (1876); **193**, 362 (1878). — KANONNIKOW u. SAYTZEW, Ann. **185**, 148 (1876). — SOROKIN, Ann. **185**, 169 (1876). — RJABININ u. SAYTZEW, Ann. **197**, 70 (1879). — SMIRENSKY, J. pr. [2] **25**, 59 (1881).

[2] KAWALIER, J. pr. **58**, 226 (1852). — GROSSER, Ber. **14**, 2485 (1881). — SEMMLER, Ber. **24**, 206 (1891).

[3] MORIN, Ann. ch. [5] **25**, 427 (1882). — SEMMLER, Ber. **24**, 207 (1891).

[4] JACOBSEN, Ann. **157**, 232 (1871). — GINTL, Jb. **1879**, 941. — SEMMLER, Ber. **23**, 1098, 2965, 3556 (1890); **24**, 204, 683 (1891).

es lässt sich in ein Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$, einen Aether $(C_{10}H_{17})_2O$ etc. verwandeln; als primärer Alkohol erweist es sich durch sein Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäure-Gemisch, welche zur Bildung eines Aldehyds $C_{10}H_{16}O$ (Geranial, s. S. 529) und einer Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (Geraniumsäure) führt. Aus dem Umstand, dass ein Molecül Geraniol vier Atome Jod fixirt, ferner aus seinem Lichtbrechungsvermögen folgt, dass sein Molecül zwei Doppelbindungen enthält; ein Alkohol von der Formel $C_{10}H_{18}O$ mit zwei Doppelbindungen kann nun lediglich kettenförmige Structur besitzen, da bei ringförmiger Structur ein so hoher Wasserstoffgehalt unmöglich wäre. Zur weiteren Aufklärung seiner Constitution dient der Umstand, dass bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Isovaleriansäure entsteht, ferner dass der oben erwähnte entsprechende Aldehyd — das Geranial — durch Wasserabspaltung in Cymol (para-Methyl-Isopropyl-Benzol) übergeht; diese Reactionen finden ihre Erklärung, wenn man dem Geraniol die Formel:

$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2(OH)$$

beilegt; bei der Spaltung an der Stelle der Doppelbindungen bleibt dann die links geschriebene, das Skelett der Isovaleriansäure enthaltende Hälfte des Molecüls zusammen, und die Cymolbildung aus dem Geranial wird nach dieser Formel leicht verständlich:

```
    CH(CH3)2                    CH(CH3)2
    |                           |
    CH2\                        C
         \                    //  \
CHO      CH                  CH    CH   .
|        ||    —H2O   =      |     ||
CH       CH                  CH    CH
  \\    /                      \\  /
     C                           C
     |                           |
     CH3                         CH3
```

Dass das Geraniol selbst durch Wasserabspaltung einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ mit drei doppelten Bindungen liefert, ist bereits erwähnt worden (S. 467).

Zum Geraniol steht in naher Beziehung ein im Rosenöl sich findender Alkohol $C_{10}H_{18}O$, welcher durch Oxydation denselben Aldehyd wie das Geraniol liefert[1].

[1] Poleck u. Eckart, Ber. **23**, 3554 (1890).

Sechzehntes Kapitel.

Einbasische ungesättigte Säuren.

(Oelsäure-Reihe, Propiolsäure-Reihe, trocknende Oelsäuren.)

I. Säuren von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}O_2$.
(Akrylsäure- oder Oelsäure-Reihe.)

Zusammensetzung, Bildungsweisen, Isomeriefälle.

Wie von den Grenzkohlenwasserstoffen sich durch Einführung einer Carboxylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms die Fettsäuren ableiten, so entspricht der Reihe der Alkylene eine Reihe einwerthiger Carbonsäuren, welche stets um zwei Wasserstoffatome ärmer sind als die Fettsäuren von gleicher Kohlenstoffzahl:

$$C_nH_{2n+2} \text{ Paraffine} \longrightarrow C_nH_{2n}O_2 \text{ Fettsäuren,}$$
$$C_nH_{2n} \text{ Alkylene} \longrightarrow C_nH_{2n-2}O_2 \text{ Oelsäuren.}$$

Als Anfangsglied dieser Reihe ergiebt sich das Monocarboxyl-Derivat des Aethylens:

$$CH_2{=}CH{-}CO_2H \text{ Aethylencarbonsäure.}$$

Da diese Säure gewöhnlich Akrylsäure genannt wird, so giebt man der ganzen Reihe zuweilen den Namen „Akrylsäure-Reihe"; gebräuchlicher ist die Bezeichnung „Oelsäure-Reihe", hergeleitet von der Oelsäure — der 18C-Atome enthaltenden Säure $C_{18}H_{34}O_2$, welcher als Bestandtheil von natürlichen Stoffen eine besonders hervorragende Bedeutung zukommt.

Auch ausser der Oelsäure finden sich einige Säuren dieser Reihe als Ester in der Natur. Ihre künstlichen **Bildungsweisen** können in die folgenden drei Gruppen eingetheilt werden.

1. Modificationen der Fettsäure-Synthesen. Dem Uebergang von den ungesättigten Alkoholen bezw. ungesättigten Halogenverbindungen durch Vermittelung der entsprechenden Cyanide zu den um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2 & & CH_2 & & CH_2 & & CH_2 \\ \| & & | & & \| & & \| \\ CH & \longrightarrow & CH & \longrightarrow & CH & \longrightarrow & CH \\ | & & | & & | & & | \\ CH_2(OH) & & CH_2Br & & CH_2\cdot CN & & CH_2\cdot CO_2H, \end{matrix}$$

kommt verhältnissmässig geringe Bedeutung in präparativer Beziehung zu. Es liegt dies einerseits daran, dass nur wenige ungesättigte Alkohole leicht zugänglich sind, andererseits daran, dass den Halogenatomen, welche an mehrfach gebundenen Kohlenstoffatomen haften, die Reactionsfähigkeit mangelt (s. S. 470—471). Die durch die obigen Formeln ausgedrückte, vom Allylalkohol ausgehende Reactionsfolge ist allerdings durchgeführt, hat aber nicht zu dem erwarteten Reactionsprodukt, sondern

zu einer isomeren Säure $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ — durch Verschiebung der doppelten Bindung entstanden — geführt (vgl. S. 497).

Die Oxydation von ungesättigten Aldehyden mit gelinde wirkenden Mitteln (Silberoxyd, freier Sauerstoff), welche die doppelte Bindung möglichst intact lassen, ist zuweilen zur Bildung von Gliedern der Oelsäure-Reihe benutzt[1], z. B.:

$$CH_2:CH \cdot CHO \longrightarrow CH_2:CH \cdot CO \cdot OH.$$

Durch Benutzung der Allylhalogene bei der Acetessigester-Synthese und Malonsäureester-Synthese ist man zur Allylessigsäure $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ gelangt[2] (vgl. S. 505).

2. Umwandlung von gesättigten Säuren in ungesättigte Säuren gleicher Kohlenstoffzahl. Wie die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den Monohalogenderivaten der Paraffine oder die Wasserabspaltung aus den Grenzalkoholen zur Bildung der Alkylene führt (vgl. S. 438—439), so können durch analoge Reactionen aus Monohalogen- und Monohydroxy-Derivaten der Fettsäuren Oelsäuren erhalten werden. Diese Reaction tritt besonders leicht ein, wenn das Halogenatom bezw. die Hydroxylgruppe sich in der β-Stellung zur Carboxylgruppe befindet:

$$\begin{array}{c} \quad Br(OH) \\ \quad | \\ \ldots\ldots C{-}C{-}C{-}CO_2H\,, \\ \ldots\ldots \gamma \;\; \beta \;\; \alpha \end{array}$$

z. B.:

$$CH_2J \cdot CH_2 \cdot CO_2H - HJ = CH_2:CH \cdot CO_2H,$$
$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H - H_2O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H.$$

Aber auch α-substituirte Säuren (bezw. ihre Ester) lassen sich in diesem Sinne umwandeln[3], zumal wenn das α-ständige Kohlenstoffatom ein tertiäres ist[4]:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C(OH) \cdot CO_2H - H_2O = \begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C \cdot CO_2H,$$

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H - HBr = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H.$$

Bei γ-substituirten Säuren dagegen führt die Reaction zur Bildung der den Oelsäuren isomeren Lactone (s. dort). — Die Halogenwasserstoff-Abspaltung erfolgt zuweilen schon beim Kochen mit Wasser[5], in anderen Fällen unter der Einwirkung alkoholischer Alkalien[3,6]; gleich-

[1] Claus, Ann. Suppl. **2**, 123 (1862). — Lieben u. Zeisel, Monatsh. **4**, 52 (1883). — Salonina, Ber. **20c**, 700 (1887).

[2] Zeidler, Ann. **187**, 39 (1875). — Conrad u. Bischoff, Ann. **204**, 166 (1880). — Messerschmidt, Ann. **208**, 92 (1881).

[3] Hell u. Lauber, Ber. **7**, 560 (1874). — Duvillier, Ann. ch. [5] **19**, 428 (1880).

[4] Frankland u. Duppa, Ann. **136**, 12 (1865). — Thomsen, Ann. **200**, 86 (1879).

[5] Thomsen, Ann. **200**, 81 u. 86.

[6] v. Schneider u. Erlenmeyer, Ber. **3**, 339 1870).

zeitig mit der durch Abspaltung von Halogenwasserstoff zu Stande kommenden Bildung der ungesättigten Säure erfolgt in der Regel auch Austausch des Halogenatoms gegen OH bezw. $O \cdot C_2H_5$. — Die Wasserabspaltung[1] tritt bei der Destillation oder unter der Einwirkung wasserentziehender Mittel (Schwefelsäure, Chlorphosphor) ein.

Diese beiden Reactionen sind besonders häufig für die Bildung der Glieder der Oelsäure-Reihe benutzt worden.

3. Bildung ungesättigter Säuren durch Kohlenstoff-Synthese. Von grösster Bedeutung für die Kenntniss der ungesättigten Säuren ist eine zuerst von PERKIN[2] angewendete Reaction geworden, welche in dem Erhitzen eines Aldehyds mit dem Natriumsalz einer Säure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid (oder einem anderen Säureanhydrid) besteht. Die erste Phase dieser „PERKIN'schen Reaction[3]", um deren Aufklärung sich namentlich FITTIG[4] verdient gemacht hat, besteht in einer Addition des Natriumsalzes an den Aldehyd, z. B.:

$$C_6H_{13} \cdot CH{=}O + CH_3 \cdot CO \cdot ONa = C_6H_{13} \cdot CH\left\langle\begin{matrix} OH \\ CH_2 \cdot CO \cdot ONa \end{matrix}\right. ;$$

es entsteht das Natriumsalz einer Oxysäure, welche nun unter dem Einfluss des Säureanhydrids Wasser abspaltet, um in eine ungesättigte Säure überzugehen:

$$C_6H_{13} \cdot CH\left\langle\begin{matrix} OH \\ CH_2 \cdot CO \cdot ONa \end{matrix}\right. - H_2O = C_6H_{13} \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot ONa .$$

Es ist stets das der Carboxylgruppe unmittelbar benachbarte Kohlenstoffatom, welches an der Condensation theilnimmt. Wenn dieses Kohlenstoffatom nur ein Wasserstoffatom trägt, so kann zwar die erste Reactionsphase eintreten, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot CHO + HC\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CO_2Na \\ CH_3 \end{matrix}\right. = C_6H_5 \cdot C\left\langle\begin{matrix} H \\ \\ OH \end{matrix}\right. \!\!-\!\! C\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CO_2Na \\ CH_3 \end{matrix}\right. ;$$

die Hydroxylgruppe der entstandenen Oxysäure findet nun aber am benachbarten Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom mehr, um als Wasser auszutreten; die Reaction bleibt daher bei der Bildung der Oxysäure stehen.

In ihrer einfachsten Form ist die PERKIN'sche Reaction nur zur Gewinnung von wenigen Gliedern der Oelsäure-Reihe benutzt worden[5], während sie für die aromatischen einwerthigen, ungesättigten Säuren fast als die wichtigste Darstellungsmethode zu bezeichnen ist. Mit einigen

---

[1] BEILSTEIN, Ann. **132**, 372 (1862). — ROHRBECK, Ann. **188**, 235 (1877). — ALBITZKY, J. pr. [2] **30**, 209 (1884). — WISLICENUS, Ztschr. Chem. **1869**, 325.

[2] Jb. **1877**, 789.

[3] Ausführliche Besprechung derselben vgl. in ELBS, Synthet. Darstellungsmethoden d. Kohlenstoff-Vrbdgn. I, S. 215ff. (Leipzig 1889).

[4] Ann. **216**, 115 (1882); **227**, 48 (1885).

[5] SCHNEEGANS, Ann. **227**, 79 (1885).

Modificationen hat sie sich indess durch FITTIG's Bemühungen auch in der Fettreihe fruchtbringend erwiesen.

Wenn man einen Aldehyd der Fettreihe mit bernsteinsaurem Natrium ($CO_2Na \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2Na$) und Essigsäureanhydrid in Reaction bringt[1], so bildet sich eine einbasische Lactonsäure (Alkylparaconsäure), z. B.:

$$CH_3 \cdot CHO + CH_2\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\CH_2 \cdot CO_2H\end{matrix}\right. = \begin{matrix}CH_3 \cdot CH \cdot CH\\ |\\ OH\end{matrix}\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\CH_2\\|\\CO \cdot OH\end{matrix}\right.$$

$$= H_2O + \begin{matrix}CH_3 \cdot CH \cdot CH\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\CH_2\ .\end{matrix}\right.\\ |\qquad\qquad|\\ O\text{———}CO\end{matrix}$$

Methylparaconsäure

Solche Reactionsprodukte spalten nun bei der trockenen Destillation Kohlensäure ab und liefern ungesättigte einbasische Säuren:

$$\begin{matrix}CH_3 \cdot CH \cdot CH\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\CH_2\end{matrix}\right.\\ |\qquad\qquad|\\ O\text{———}CO\end{matrix} - CO_2 = CH_3 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$$

Theoretisch könnte bei der durch diese Gleichungen wiedergegebenen Reaction entweder die Säure $CH_3 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ oder $CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Allylessigsäure) entstehen; es hat sich indess gezeigt, dass die gewonnene Säure von der Allylessigsäure (vgl. S. 505) verschieden ist und demnach die erste Formel besitzen muss. Daher darf angenommen werden, dass überhaupt die auf obigem Wege gewinnbaren Säuren ihre doppelte Bindung zwischen dem β- und γ-Kohlenstoffatom enthalten:

$$CH_3 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$$
$$C_2H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \text{ etc.}$$

Bei der Destillation der Alkylparaconsäuren bilden sich neben den ungesättigten einbasischen Säuren Lactone in untergeordneter Menge:

$$\begin{matrix}CH_3\text{—}CH \cdot CH\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\CH_2\end{matrix}\right.\\ \phantom{CH_3\text{—}}|\qquad\qquad|\\ O\text{———}CO\end{matrix} - CO_2 = \begin{matrix}CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2\\ |\qquad\qquad|\\ O\text{———}CO\end{matrix};$$

zum Theil findet ferner Umlagerung in ungesättigte zweibasische Säuren statt:

$$\begin{matrix}CH_3 \cdot CH \cdot CH\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\CH_2\end{matrix}\right.\\ |\qquad\qquad|\\ O\text{———}CO\end{matrix} = CH_3 \cdot CH{:}C\left\langle\begin{matrix}CO_2H\\CH_2 \cdot CO_2H\ .\end{matrix}\right.$$

[1] FITTIG, Ann. **255**, 1 (1889).

Aehnlich der PERKIN'schen Synthese verläuft die Reaction zwischen Aldehyden und Malonsäure in Gegenwart von Eisessig[1]; unter Entweichen von Kohlensäure findet Condensation zu einer einbasischen, ungesättigten Säure statt, z. B.:

$$CH_3\cdot CHO + CH_2\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$$
$$= CH_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H + CO_2 + H_2O.$$

(Daneben bilden sich gesättigte zweibasische Säuren, durch Kohlensäureabspaltung aus Condensationsprodukten zwischen 1 Molecül Aldehyd und 2 Molecül Malonsäure entstehend.

$$CH_3\cdot CH\begin{cases}CH(CO_2H)_2\\CH(CO_2H)_2\end{cases} = CH_3\cdot CH\begin{cases}CH_2\cdot CO_2H\\CH_2\cdot CO_2H\end{cases} + 2CO_2.)$$

Aehnlich wie Aldehyde wirken α-Ketonsäuren[2] — Säuren von der allgemeinen Zusammensetzung $R\cdot CO\cdot CO\cdot OH$—, indem sie unter Kohlensäureabspaltung während der Reaction in einen Adehyd $R\cdot COH$ übergehen. So ist aus Brenztraubensäure $CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot OH$ durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Crotonsäure $CH_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ erhalten worden.

Die **Isomeriefälle** in der Oelsäurereihe werden theils hervorgerufen durch verschiedenartige Anordnung des mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenstoffgerüsts:

$$\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>C-CO_2H, \qquad CH_3-CH=CH-CO_2H;$$

bei gleicher Verzweigung der Kohlenstoffkette kann Isomerie durch die verschiedene Stellung der an der Doppelbindung betheiligten Kohlenstoffatome bedingt werden:

$$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H, \quad CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H, \quad CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H.$$

Um den Ort der Doppelbindung kurz zu bezeichnen, empfiehlt sich die Benutzung des von BAEYER[3] für die Doppelbindung eingeführten Zeichens Δ; als Indices für die einzelnen Kohlenstoffatome der Kette benutzt man die kleinen Buchstaben des griechischen Alphabets und beginnt die Zählung an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom; es ist demnach

die Crotonsäure $CH_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ eine $\Delta^{\alpha,\beta}$-Säure,
„ Vinylessigsäure $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ eine $\Delta^{\beta,\gamma}$-Säure etc.

Ausser diesen auf andersartiger Structur beruhenden Isomeriefällen werden indess noch weitere durch stereochemische Erwägungen (vgl. S. 85—87) in Aussicht gestellt. Das erste Glied der Oelsäurereihe — die Akrylsäure —:

$$\begin{matrix}H-C-CO_2H\\ \|\\ H-C-H\end{matrix}$$

---

[1] KOMNENOS, Ann. **218**, 145 (1883). [2] HOMOLKA, Ber. **18**, 987 (1885).
[3] Ann. **245**, 112 (1888); **251**, 268 (1889).

wird freilich als Monosubstitutionsderivat des Aethylens nicht in zwei stereochemisch isomeren Modificationen auftreten können, ebensowenig unter seinen nächsten Homologen diejenige Säure, deren Methylgruppe am gleichen Kohlenstoffatom wie die Carboxylgruppe haftet:

$$\begin{array}{c} CH_3-C-CO_2H \\ | \\ H-C-H \end{array}$$

Wird indess die Methylgruppe an das mit der Carboxylgruppe nicht direct verbundene Kohlenstoffatom gekettet, so sind die Bedingungen für das Zustandekommen von zwei räumlich isomeren Verbindungen:

$$\begin{array}{c} H-C-CO_2H \\ | \\ H-C-CH_3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} H-C-CO_2H \\ \\ CH_3-C-H \end{array}$$

erfüllt.

In der That wird die Erklärung mehrerer bei Gliedern dieser Reihe beobachteter Isomeriefälle in der räumlich verschiedenen Anordnung gleich constituirter Gruppen zu beiden Seiten des doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaares gesucht. Man kennt einige Säuren in zwei verschiedenen Modificationen, von denen die eine in die andere durch die Einwirkung höherer Wärmegrade überführbar ist; das chemische Verhalten lässt die Annahme gleicher Structur für beide Modificationen geboten erscheinen; die stereochemischen Erwägungen machen ihre Existenz begreiflich (Näheres vgl. unten bei Crotonsäure und Isocrotonsäure S. 499 ff., Angelicasäure und Tiglinsäure S. 506).

Allgemeine Charakteristik.

Die Akrylsäure $C_3H_4O_2$ — das erste Glied der Reihe — ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Schon unter ihren nächsten Homologen ($C_4H_6O_2$) tritt indess neben einer flüssigen, bei —15° noch nicht erstarrenden Säure (Isocrotonsäure) eine feste, erst bei verhältnissmässig hoher Temperatur (72°) schmelzende Säure (Crotonsäure) auf. Ebenso zeigt es sich bei weiterem Vorschreiten in der Reihe, dass der Schmelzpunkt weit weniger durch die Kohlenstoffzahl, als durch die Constitution beeinflusst wird. Selbst unter den höchsten Gliedern finden wir noch die bei Zimmertemperatur flüssige Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$, während die Fettsäuren von der 10. Reihe an aufwärts sämmtlich fest sind (vgl. Tab. Nr. 14, S. 312). — Der Siedepunkt des Anfangsglieds liegt bei 140°; er steigt regelmässig für die folgenden Glieder und entfernt sich meist wenig von dem Siedepunkt der gleich kohlenstoffreichen Fettsäuren. Die höchsten Glieder sind für sich nicht mehr unzersetzt destillirbar, wohl aber mit überhitzten Wasserdämpfen flüchtig. — Das specifische Gewicht sinkt, wie in der Fettsäurereihe (vgl. S. 310), auch hier mit steigendem Moleculargewicht. — Die niederen Glieder sind leicht in Wasser löslich (Akrylsäure und Isocrotonsäure in jedem Verhältniss damit mischbar), die mittleren Glieder schwer löslich, die höheren unlöslich.

Das chemische Verhalten wird einerseits durch die Carboxylgruppe, andererseits durch die doppelte Bindung bestimmt. Durch die Gegenwart der Carboxylgruppe werden die Oelsäuren zur Bildung von Salzen, Estern, Chloriden, Amiden etc. befähigt. Die Gegenwart der doppelten Bindung dagegen bedingt das Eintreten mehrerer Additionsreactionen (vgl. S. 441 ff.).

Die Ueberführung von Oelsäuren in Fettsäuren durch Wasserstoffzufuhr gelingt bei manchen Säuren unter der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs, z. B.:

$$CH_2:CH\cdot CO_2H + H_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CO_2H\,,$$

während sie bei anderen Säuren (z. B. Oelsäure) viel energischere Angriffe (Erhitzen mit Jodwasserstoff) erfordert[1].

Die Addition der Halogene und Halogenwasserstoffsäuren, wie auch der unterchlorigen Säure, erfolgt meist sehr leicht.

Von den Fettsäuren (abgesehen von der Ameisensäure, vgl. S. 318) sehr scharf unterschieden sind die Oelsäuren und andere ungesättigte Säuren in ihrer Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel. In überschüssiger Sodalösung gelöst, entfärben sie sofort oder nach kurzer Zeit Kaliumpermanganatlösung; dieses Verhalten kann geradezu als Hülfsmittel für die Diagnose von doppelten Bindungen in Säuren von unbekannter Structur benutzt werden[2]. Bei sehr vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat[3] gelangt man zu Dioxyfettsäuren von gleicher Kohlenstoffzahl, indem an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome zwei Hydroxylgruppen herantreten, z. B.:

$$CH_3\cdot CH{=}C\begin{cases}C_2H_5\\CO_2H\end{cases} \longrightarrow CH_3\cdot CH(OH){-}C\begin{cases}C_2H_5\\OH\\CO_2H\end{cases}.$$

Auch bei kräftigerer Oxydation ist zunächst eine Reaction in diesem Sinne anzunehmen; die beiden mit Hydroxylgruppen beladenen Kohlenstoffatome bilden dann die Angriffspunkte für den weiteren Fortgang der Oxydation, der nun zwischen ihnen — also an der Stelle, wo sich ursprünglich die Doppelbindung befand — eine Sprengung der Kohlenstoffkette bewirkt; so bildet sich z. B. aus Allylessigsäure $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bei der Behandlung mit Salpetersäure Ameisensäure $H\cdot CO_2H$ und Bernsteinsäure $CO_2H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Dieses Verhalten ist werthvoll für die Ermittelung der Structur der ungesättigten Säuren.

Eine Sprengung der Kohlenstoffkette tritt auch beim Schmelzen mit Alkalien ein. Ein Molecül einer Oelsäure wird hierbei in zwei Fettsäuremolecüle gespalten, welche zusammen ebenso viele Kohlenstoffatome enthalten als das Molecül der Ausgangs-Substanz; es entstehen z. B. aus

[1] Vgl. hierzu Baeyer, Ann. **251**, 265 (1889).

[2] Vgl. Baeyer, Ann. **245**, 148 (1888).

[3] A. Saytzew, J. pr. [2] **31**, 541 (1885); **33**, 300 (1886). — Fittig, Ber. **21**, 919 (1889).

1 Mol. Methakrylsäure $CH_2:C\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$: 1 Mol. Ameisensäure CH_2O_2 und 1 Mol. Propionsäure $CH_3\cdot CH_2\cdot CO_2H$,

aus 1 Mol. Crotonsäure $CH_3.CH:CH\cdot CO_2H$: 2 Mol. Essigsäure $CH_3\cdot CO_2H$. Man hat früher[1] geglaubt, dass auch diese Spaltung stets an der Stelle der doppelten Bindung eintrete, und beispielsweise für die Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ aus dem Umstand, dass sie in Palmitinsäure und Essigsäure zerfällt, die Structurformel $C_{15}H_{31}\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ abgeleitet. Neuere Erfahrungen[2] zeigen indess, dass die aus diesem Verhalten auf die Constitution gezogenen Schlüsse keineswegs immer zuverlässig sind. Da man häufig Gelegenheit hat, zu verfolgen, mit welcher Leichtigkeit mehrfache Bindungen in den Molecülen der ungesättigten Verbindungen ihren Ort wechseln (vgl. S. 448, 451, 460, 463, 497, 518), so kann es kaum auffällig erscheinen, wenn eine unter der Einwirkung schmelzender Alkalien eintretende Reaction zu Constitutionsbestimmungen nicht geeignet ist.

An den ungesättigten Säuren hat man eine Reihe von sehr merkwürdigen Umlagerungs-Processen beobachtet. Es ist bereits angedeutet worden (S. 492), dass einige Glieder der Oelsäure-Reihe bei längerer Einwirkung höherer Wärmegrade sich in Isomere verwandeln, denen man gleiche Structur, aber verschiedene räumliche Configuration zuschreibt.

Eine andere Art der Umlagerung unter dem Einfluss höherer Temperatur ist bei solchen Säuren beobachtet, deren Doppelbindung an dem γ-Kohlenstoffatom (von der Carboxylgruppe aus gerechnet) sich befindet; es entsteht ein „Lacton", z. B.:

```
(CH3)2C——O              (CH3)2C
   |      |                 ||
  CH2     |       aus       CH
   |      |                 |
  CH2—CO                   CH2—CO—OH.
```

Man kann diesen Vorgang als eine Addition der Carboxylgruppe an die ungesättigten Kohlenstoffatome auffassen; indem die dopppelte Bindung gelöst wird, lagert sich an das eine Kohlenstoffatom das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe an, während das zweite Kohlenstoffatom durch die nun am Sauerstoffatom frei gewordene Valenz in Bindung mit der Carboxylgruppe selbst tritt, und dadurch der ringförmige, den Lactonen eigene Complex zu Stande kommt. Die Umwandlung in isomere Lactone tritt bei den meisten β-γ-ungesättigten Säuren schon durch kurzes Erwärmen mit mässig verdünnter Schwefelsäure ein.

Ganz allgemein scheint bei Säuren, deren Doppelbindung sich in β-γ-Stellung zur Carboxylgruppe befindet, durch Kochen mit Natronlauge eine Verschiebung der Doppelbindung[3] um ein Glied in der Rich-

---

[1] Vgl. Marasse, Ber. **2**, 359 (1869). [2] Vgl. Fittig, Ann. **255**, 13 (1889).
[3] Fittig, Ber. **24**, 82 (1891). — Vgl. ferner Baeyer u. Rupe, Ann. **251**, 264 (1889); **256**, 3 (1889).

tung zur Carboxylgruppe bewirkt zu werden; so entsteht aus Hydrosorbinsäure

$$C_2H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

die isomere Säure:

$$C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H.$$

Wieder eine andere, bisher noch nicht erklärte Art der Umlagerung erleiden die kohlenstoffreichen Oelsäuren, wenn sie mit geringen Mengen salpetriger Säure in Berührung sind (vgl. den Uebergang von Oelsäure in Elaïdinsäure S. 513, von Erucasäure in Brassidinsäure S. 514).

Die einzelnen Glieder.

Akrylsäure $C_3H_4O_2 = CH_2:CH\cdot CO_2H$ (Methylenessigsäure, Aethylencarbonsäure). Zu ihrer Gewinnung kann man diejenige Reaction benutzen, welche auch zu ihrer Entdeckung[1] geführt hat, nämlich die Oxydation des ihr entsprechenden Aldehyds[2], des Akroleïns $CH_2:CH\cdot CHO$, mit Silberoxyd. Einen vortheilhafteren Weg bietet indess die Entziehung von Jodwasserstoff aus der β-Jodpropionsäure $CH_2J\cdot CH_2\cdot CO_2H$ mittelst alkoholischen Kalis[3] oder Bleioxyd[4], ebenso die folgende vom Allylalkohol ausgehende Combination von Reactionen. Der Allylalkohol liefert mit Brom einen Dibrompropylalkohol, letzterer durch Oxydation die α-β-Dibrompropionsäure:

$$\begin{matrix} CH_2 & & CH_2Br & & CH_2Br \\ \| & & | & & | \\ CH & \longrightarrow & CHBr & \longrightarrow & CHBr \\ | & & | & & | \\ CH_2(OH) & & CH_2(OH) & & CO\cdot OH \end{matrix} ,$$

welche nun bei der Behandlung mit Zink und Schwefelsäure[5] oder wässriger Jodkalium-Lösung[6], indem ihr die beiden Bromatome entzogen werden, in Akrylsäure übergeht. Die Bildung der Akrylsäure ist ferner beobachtet bei der Destillation von Salzen der beiden isomeren Oxypropionsäuren[7] $CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ und $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (Milchsäuren), sowie bei der Destillation der β-Oxypropionsäure für sich[8].

Die Akrylsäure[9] ist eine stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 140° siedet; in der Kälte erstarrt sie krystallinisch und schmilzt dann zwischen + 7 und 8°. Von nascirendem Wasserstoff wird sie zu Propionsäure reducirt. Die Addition der Halogenwasserstoffsäuren[4,9] erfolgt hier, wie bei vielen anderen ungesättigten Säuren[10], nicht derart, dass sich

---

[1] Redtenbacher, Ann. **47**, 125 (1843). [2] Claus, Ann. Suppl. **2**, 123 (1862).
[3] v. Schneider u. Erlenmeyer, Ber. **3**, 340 (1870).
[4] Wislicenus, Ann. **166**, 1 (1872).
[5] Caspary u. Tollens, Ann. **167**, 241 (1873).
[6] v. Zotta, Ann. **192**, 102 (1878).
[7] Beilstein, Ann. **122**, 372 (1862). — Claus, Ann. **136**, 288 (1865).
[8] Moldenhauer, Ann. **131**, 335 (1864).
[9] Linnemann, Ann. **125**, 317 (1863); **163**, 95 (1872); **171**, 291 (1873).
[10] Vgl. Michael, J. pr. [2] **40**, 171 (1889).

das Halogenatom an das wenigst hydrogenisirte Kohlenstoffatom anlagert (vgl. S. 443), wodurch α-Halogenpropionsäuren entstehen sollten; es bilden sich im Gegentheil die β-Derivate:

$$CH_2:CH\cdot CO_2H + HCl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CO_2H.$$

Die Salze der Akrylsäure[1] sind meist in Wasser leicht löslich. Charakteristisch ist das Bleisalz $(C_3H_3O_2)_2Pb$, welches aus Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirt und sich auch in Weingeist löst.

Der Methylester[2,3] $C_3H_3O_2\cdot CH_3$ siedet bei 80° (spec. Gew. bei 0°: 0·974), der Aethylester[2] $C_3H_3O_2\cdot C_2H_5$ bei 98·5° (spec. Gew. bei 0°: 0·939). Bei längerem Aufbewahren der Ester oder bei andauerndem Erwärmen, zuweilen schon bei der Destillation tritt Polymerisation ein.

Säuren $C_4H_6O_2$. Es sind vier Säuren von dieser Zusammensetzung bekannt:

1. Gewöhnliche oder feste Crotonsäure,
2. Isocrotonsäure,
3. Methakrylsäure,
4. Eine aus Vinaconsäure (dem Einwirkungsproduct von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureester, vgl. die Gleichungen auf S. 501) durch Kohlensäureabspaltung entstehende Säure.

Hält man an der freilich nicht ausnahmslos bestätigten Annahme fest, dass jede Substanz von ausgeprägtem Säurecharakter eine Carboxylgruppe enthält, so kann die Formel all' dieser Verbindungen in $C_3H_5\cdot CO\cdot OH$ aufgelöst werden, und der Grund ihrer Isomerie muss in verschiedener Beschaffenheit des Restes C_3H_5 gesucht werden.

Vom Standpunkt der Theorie lassen sich dann die folgenden Structurmöglichkeiten entwickeln:

a) $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$: Vinylessigsäure.

b) $CH_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$: Aethylidenessigsäure oder β-Methylakrylsäure.

c) $CH_2:C(CH_3)\cdot CO_2H$: Methylmethylenessigsäure oder α-Methylakrylsäure.

d) $\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>CH\cdot CO_2H$: Aethylenessigsäure oder Trimethylencarbonsäure.

Für die unter b) angeführte Säure giebt es ferner die beiden stereochemisch isomeren Modificationen:

$$b\alpha)\ \begin{matrix}H-C-CO_2H\\ \|\\ H-C-CH_3\end{matrix} \qquad b\beta)\ \begin{matrix}H-C-CO_2H\\ \|\\ CH_3-C-H\end{matrix}$$

Cis- Cis-trans-
β-Methylakrylsäure.

Die Vertheilung dieser Formeln auf die vier bekannten Säuren bietet nun eigenthümliche Schwierigkeiten.

[1] Redtenbacher, Ann. **47**, 127 ff. (1843). — Claus, Ann. Suppl. **2**, 125 ff. (1862). — Caspary u. Tollens, Ann. **167**, 243 ff. (1873).

[2] Caspary u. Tollens, Ann. **167**, 247 (1873). — Weger, Ann. **221**, 79 (1883.) Kahlbaum, Ber. **13**, 2348 (1880); **18**, 2108 (1885).

Der festen Crotonsäure, welche ihren Namen daher hat, dass zuerst aus dem Crotonöl[1] eine Säure von der Zusammensetzung $C_4H_6O_2$ abgeschieden wurde, die sich freilich später als nicht einheitlich[2] erwies, wird die der Formel b) entsprechende Structur zugeschrieben. Denn wenn auch ihre Bildung durch Wasserabspaltung aus der β-Oxybuttersäure[3] im Sinne der Formeln a) und b) gedeutet werden kann:

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H - H_2O = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \text{ oder } CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H,$$

so lässt sich ihre — freilich nur wenig reichliche[4] — Entstehung aus α-Brombuttersäureester unter der Einwirkung von alkoholischem Kali[5] nur bei Annahme der Formel b) erklären:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H - HBr = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H.$$

Mit dieser Formel gut vereinbar sind ferner die Bildungsweisen aus Aldehyd und Malonsäure (vgl. die Gleichung auf S. 491), sowie aus Brenztraubensäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium (vgl. S. 491). Ihr scheint zu widersprechen, dass Crotonsäure auch aus dem Allylalkohol durch Vermittelung des Cyanids gewonnen wird (vgl. S. 487—488); allein es hat sich gezeigt, dass das Allylcyanid[6] nicht die aus seiner Bildung zu erwartende Structur $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CN$ besitzt, dass vielmehr infolge einer Verschiebung der Doppelbindung, wie sie ja häufig bei ungesättigten Verbindungen zu Gunsten von symmetrischer gebauten Molecülen beobachtet wird (vgl. S. 448, 451), durch Einwirkung von Allylhalogenen auf Cyankalium die Verbindung $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CN$ entsteht; das sogenannte Allylcyanid liefert nämlich durch Bromaddition ein Dibrompropylcyanid, das bei der Verseifung in α-β-Dibrombuttersäure übergeht:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH{-}CN \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr{-}CN \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr{-}CO_2H. \end{array}$$

Die Auffassung der Crotonsäure als Aethylidenessigsäure wird ferner durch ihr Verhalten bei der Oxydation[7] gestützt; ihr Molecül zerfällt in zwei Spaltungsstücke mit je zwei Kohlenstoffatomen; es konnten Acetaldehyd und Oxalsäure als Oxydationsprodukte nachgewiesen werden.

[1] Schlippe, Ann. **105**, 21 (1858).

[2] Geuther u. Fröhlich, Ztschr. Chem. **1870**, 549.

[3] Wislicenus, Ztschr. Chem. **1869**, 325. — Hemilian, Ann. **174**, 323 (1874). — Beilstein u. Wiegand, Ber. **18**, 482 (1885).

[4] Browne u. Michael, J. pr. [2] **38**, 12 (1888).

[5] Hell u. Lauber, Ber. **7**, 560 (1874).

[6] Will u. Koerner, Ann. **125**, 271 (1862). — Claus, Ann. **131**, 58 (1864). — Rinne u. Tollens, Ann. **159**, 105 (1871). — Kekulé u. Rinne, Ber. **6**, 388 (1873). — Rinne, ebenda, p. 389. — Pinner, Ber. **12**, 2053 (1879); **17**, 2007 (1884). — Palmer, Ber. **22c**, 494 (1889).

[7] Kekulé, Ann. **162**, 315 (1872).

Auch das Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren[1] kann als Stütze herbeigezogen werden; durch Anlagerung von Jodwasserstoff entsteht β-Jodbuttersäure:

$$CH_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H + HJ = CH_3\cdot CHJ\cdot CH_2\cdot CO_2H.$$

Ihre Bildung wäre zwar auch aus der Vinylessigsäure $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ theoretisch verständlich, aber in Anbetracht des Reactionsverlaufs, wie er an anderen $\Delta^{\beta,\gamma}$-Säuren beobachtet ist, unwahrscheinlich; denn solche Säuren lagern Halogenwasserstoff stets so an, dass das Halogenatom an die γ-Stelle tritt (vgl. Aethylidenpropionsäure etc. S. 505, 507—508).

Wie die feste Crotonsäure, so enthält auch die ihr isomere flüssige Isocrotonsäure in ihrem Molecül eine unverzweigte Kette von Kohlenstoffatomen. Es ergiebt sich dies für beide Säuren — abgesehen von ihren Bildungsweisen — aus ihrer Ueberführbarkeit in normale Buttersäure. Crotonsäure kann durch Behandlung mit Natriumamalgam direct zu Buttersäure reducirt werden[2]; bei der Isocrotonsäure ist die directe Ueberführbarkeit zwar noch nicht constatirt, aber die durch Addition von Halogenwasserstoff aus beiden Säuren entstehenden Brom- resp. Jodbuttersäuren werden durch Natriumamalgam leicht zu normaler Buttersäure reducirt[3]:

$$C_4H_6O_2 + HBr = C_4H_7BrO_2; \quad C_4H_7BrO_2 + 2H = C_4H_8O_2 + HBr.$$

Nachdem nun für die Crotonsäure die Constitution der Aethylidenessigsäure $CH_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ acceptirt ist, liegt es am nächsten, die Isocrotonsäure als Vinylessigsäure $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ anzusprechen: eine Auffassung, welche auch mit dem nun zu beschreibenden Bildungsprocess der Isocrotonsäure[4] — dem einzigen, in welchem bisher die Entstehung der Isocrotonsäure mit Sicherheit constatirt ist — ganz gut verträglich wäre.

Wenn man auf Acetessigester $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ Phosphorpentachlorid einwirken lässt, so erhält man zwei isomere Säuren von der Zusammensetzung $C_4H_5ClO_2$ theils in Form ihrer Chloride, theils in Form ihrer Aethylester. Sie sind offenbar entstanden, indem der Carbonylsauerstoff des Acetessigesters zunächst durch zwei Chloratome vertreten wurde, und dann Abspaltung von 1 Mol. Chlorwasserstoff eintrat; in der That ist ja die Möglichkeit der Bildung von zwei isomeren Säuren in letzterer Reaction leicht einzusehen:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + PCl_5 = CH_3\cdot CCl_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + POCl_3,$$

$$CH_3\cdot CCl_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 - HCl = \begin{cases} \nearrow CH_3\cdot CCl:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \searrow CH_2:CCl\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5. \end{cases}$$

---

[1] Hemilian, Ann. **174**, 322 (1874). — Alberti, Ber. **9**, 1194 (1876). — Michael u. Freer, J. pr. [2] **40**, 95 (1889).
[2] Bulk, Ann. **139**, 66 (1866). — Baeyer, Ann. **251**, 265 (1889).
[3] Alberti, Ber. **9**, 1194 (1876). [4] Geuther, Ztschr. Chem. **1871**, 237.

Die beiden Säuren lassen sich leicht trennen, da die eine sich mit Wasserdämpfen sehr leicht, die andere sehr schwer verflüchtigt. Die schwer flüchtige Säure giebt nun bei der Reduction mit Natriumamalgam gewöhnliche feste Crotonsäure und wird daher Chlorcrotonsäure genannt; dagegen liefert die leicht flüchtige Säure, welche in grösserer Menge auftritt, mit Natriumamalgam die isomere flüssige Isocrotonsäure und wird daher als Chlorisocrotonsäure bezeichnet. Im Sinne der oben entwickelten Auffassung wären diese Uebergänge in folgender Weise zu formuliren:

$$\underbrace{CH_3\cdot CCl:CH\cdot CO_2H}_{\text{Chlorcrotonsäure}} + 2H = HCl + \underbrace{CH_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H}_{\text{Crotonsäure}};$$

$$\underbrace{CH_2:CCl\cdot CH_2\cdot CO_2H}_{\text{Chlorisocrotonsäure}} + 2H = HCl + \underbrace{CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H}_{\text{Isocrotonsäure}}.$$

Trotzdem aber ist man heute nicht geneigt, die Isocrotonsäure als Vinylessigsäure aufzufassen, sondern wird durch ihr Verhalten bestimmt, sie als structuridentisch mit der festen Crotonsäure, also ebenfalls als Aethylidenessigsäure $CH_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ anzusehen. Gleichfalls legt man den beiden gechlorten Säuren die gleiche Structurformel $CH_3\cdot CCl:CH\cdot CO_2H$ bei.

Der Umstand, dass die Isocrotonsäure in der Kalischmelze[1] nur Essigsäure liefert, kann hierfür freilich nicht in's Gewicht fallen; auch der Nachweis, dass Chlorcrotonsäure und Chlorisocrotonsäure mit alkoholischen und wässrigen Alkalilösungen dieselben Umwandlungsprodukte liefern[2], zwingt nicht durchaus zur Annahme gleicher Structur; es wäre nicht undenkbar, ja sogar wahrscheinlich, dass unter dem Einfluss von Alkali in höherer Temperatur eine Verschiebung der Doppelbindung von der β-γ- in die α-β-Stellung einträte (vgl. S. 494—495).

Dagegen macht das Verhalten der Crotonsäure und Isocrotonsäure gegen Halogenwasserstoffe[3] und Halogene[4] für beide die gleiche Structur wahrscheinlich. Dass die bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende Addition dieser Reagentien von einer Verschiebung der Doppelbindung begleitet sein kann, erscheint zwar nicht ausgeschlossen, ist aber bisher doch nicht durch Beobachtungen erwiesen. Man hat daher noch keinen Grund, an der Benutzbarkeit dieser Reactionen für Constitutionsbestimmungen zu zweifeln, und darf mit einiger Sicherheit annehmen, dass die in das Molecül der ungesättigten Verbindung eintretenden Elemente durch die von ihnen aufgesuchten Stellen wirklich den Ort der gelösten Doppelbindung bezeichnen. Nun giebt die Isocrotonsäure ebenso wie die Crotonsäure durch Addition von Jodwasserstoff β-Jodbuttersäure, und aus den S. 498 angedeuteten Gründen ist daher anzunehmen, dass sie die Doppelbindung in der α-β-Stellung,

[1] Geuther, Ztschr. Chem. **1871**, 243. [2] Friedrich, Ann. **219**, 322 (1883).
[3] Alberti, Ber. **9**, 1194 (1876). — Michael u. Freer, J. pr [2] **40**, 96 (1889).
[4] C. Kolbe, J. pr. [2] **25**, 369 (1882). — Wislicenus, Ann. **248**, 281 (1888).

nicht in der β-γ-Stellung enthält (vgl. S. 508). — Die aus Crotonsäure und Isocrotonsäure durch Addition von Chlor oder Brom entstehenden Dibrom- bezw. Dichlorbuttersäuren sind zwar von einander verschieden; aber sie verhalten sich insofern gleichartig, als sie bei der Behandlung mit warmer Sodalösung eine charakteristische Spaltung in Kohlensäure und α-Halogenderivate des Propylens erleiden, wie sie auch bei anderen α-β-halogenirten Säuren in analoger Weise beobachtet ist:

$$CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2Na \quad = \quad CH_3 \cdot CH:CHCl + CO_2 + NaCl.$$

Dies Verhalten macht es sehr wahrscheinlich, dass sowohl die Additionsproducte der Crotonsäure wie auch diejenigen der Isocrotonsäure α-β-Derivate sind, demnach gleiche Structur besitzen, und dass der Grund ihrer Verschiedenheit in räumlichen Atomlagerungsverhältnissen zu suchen ist.

Unter den Beziehungen der beiden Crotonsäuren zu einander ist vor Allem die interessante Thatsache hervorzuheben, dass Isocrotonsäure durch anhaltendes Erhitzen auf 170—180° in gewöhnliche Crotonsäure übergeführt wird[1]; es bildet sich daher bei jeder Destillation der Isocrotonsäure unter gewöhnlichem Druck eine gewisse Menge der festen Crotonsäure, während diese Umlagerung bei der Destillation im Vacuum vermieden wird[2]. Fasst man die beiden Säuren als structurverschieden auf:

$$\underset{\text{Crotonsäure}}{CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H} \qquad \underset{\text{Isocrotonsäure,}}{CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H}$$

so erscheint dieser Uebergang als Folge einer Verschiebung der Doppelbindung; erblickt man in ihnen die beiden stereochemisch isomeren Modificationen der Aethylidenessigsäure (vgl. S. 496):

$$\begin{array}{c} H-C-CO_2H \\ \| \\ H-C-CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} H-C-CO_2H \\ \| \\ CH_3-C-H \end{array},$$

so muss man einen Platzwechsel von Methyl und Wasserstoff annehmen[3]. — Jede der beiden Säuren lässt sich ferner in die ihr isomere Säure umwandeln, wenn man ihr zunächst Chlor addirt, die so entstandenen Dichlorbuttersäuren durch Behandlung mit Natronlauge unter Abspaltung von einem Molecül Chlorwasserstoff in eine Monochlorcrotonsäure überführt und in letzterer durch Behandlung mit Natriumamalgam das Chloratom gegen Wasserstoff austauscht[4]:

$C_4H_6O_2$	⟶	$C_4H_6Cl_2O_2$	⟶	$C_4H_5ClO_2$	⟶	$C_4H_6O_2$
Feste Crotons.	- - ➤	Crotonsäuredichlorid	⟶	Chlorisocrotons.	⟶	Isocrotons. ;
Isocrotons.	⟶	Isocrotonsäuredichlorid	⟶	Chlorcrotons.	⟶	Feste Crotons.

---

[1] Hemilian, Ann. **174**, 330 (1874).
[2] Michael u. Freer, J. pr. [2] **40**, 96 (1889).
[3] Vgl. Erklärung: Wislicenus, Abhandlgen. d. kgl. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. **14**, 54 (1887).
[4] Wislicenus, Ann. **248**, 309 (1888).

Durch eine Reihenfolge ähnlicher Reactionen (Anlagerung und Wiederabspaltung) erklärt es sich wohl, dass grosse Mengen von Isocrotonsäure durch eine sehr geringe Menge Chlorwasserstoff schon bei 100° in feste Crotonsäure umgewandelt werden[1].

Wir sind oben zu dem Resultat gelangt, dass das Verhalten der beiden isomeren Säuren durch Annahme einer verschiedenen Stellung der doppelten Bindung in ihrem Molecül nicht genügend erklärt wird, dass dasselbe vielmehr für beide die gleiche Structurformel:

$$CH_3\cdot CH:CH:CO_2H$$

wahrscheinlich macht. Allein man kann sich nicht verhehlen, dass die Gründe für diese Auffassung einstweilen doch nicht durchaus zwingende sind. Wenn es gelänge, eine Säure zu gewinnen, deren Verhalten durchaus der Formel

$$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

entspricht, und diese Säure als bestimmt von der Isocrotonsäure verschieden zu charakterisiren, dann erst wäre jene Auffassung, die in den letzten Jahren sich fast allgemein eingebürgert hat, sicher begründet. Bisher ist die Auffindung einer solchen Säure noch nicht geglückt, und die Möglichkeit, dass in der Isocrotonsäure die Vinylessigsäure vorliegt, ist daher noch nicht als völlig ausgeschlossen zu betrachten.

Man glaubte vor einiger Zeit, dass die auf S. 496 sub 4 aufgeführte Säure die Constitution der Vinylessigsäure besitze[2], indem man ihren Bildungsprocess durch folgende Gleichungen interpretirte:

$$CH_2Br\cdot CH_2Br + CHNa\begin{matrix}\diagup CO_2\cdot C_2H_5\\ \diagdown CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix} = NaBr + CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH\begin{matrix}\diagup CO_2\cdot C_2H_5\\ \diagdown CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix},$$

$$CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH\begin{matrix}\diagup CO_2\cdot C_2H_5\\ \diagdown CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix} - HBr = CH_2:CH\cdot CH\begin{matrix}\diagup CO_2\cdot C_2H_5\\ \diagdown CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix},$$

$$CH_2:CH\cdot CH\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix} - CO_2 = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H.$$

Diese Auffassung hat sich indessen nicht bestätigt; man nimmt jetzt vielmehr an, dass das Reactionsprodukt von Aethylenbromid auf Malonsäureester der Ester der Trimethylendicarbonsäure:

$$\begin{matrix}CH_2\diagdown\\ |\quad\ \ C\\ CH_2\diagup\end{matrix}\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \\ \diagdown CO_2H\end{matrix}$$

sei. Dem zu Folge erblickt man in der durch Kohlensäure-Abspaltung daraus hervorgehenden Säure die Trimethylenmonocarbonsäure:

$$\begin{matrix}CH_2\diagdown\\ \\ CH_2\diagup\end{matrix}CH\cdot CO_2H;$$

diese Säure wird daher erst im zweiten Bande bei den isocyclischen Verbindungen behandelt werden.

[1] Wislicenus, Ann. **248**, 340 (1888). [2] Vgl. Fittig, Ann. **227**, 25 (1885).

Ein wichtiges Argument für die Structurgleichheit der beiden Crotonsäuren kann indess noch aus dem Vergleich mit analog constituirten Säuren der aromatischen Reihe hergeleitet werden. Denken wir uns in der Formel der Aethylidenessigsäure $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ die Methylgruppe ersetzt durch den für die Benzolderivate charakteristischen Phenylrest C_6H_5, so erhalten wir die als β-Phenylakrylsäure oder Benzylidenessigsäure zu bezeichnende Säure:

$$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H,$$

welche gewöhnlicher Zimmtsäure genannt wird. Auch hier nun treten uns sowohl in der Existenz verschiedener Zimmtsäuren, wie namentlich bei der Untersuchung ihrer Monohalogen-Substitutionsprodukte Isomerie-Verhältnisse entgegen, welche durch Structurformeln allein nicht gedeutet werden können. Diese Erscheinungen sind — besonders für die Halogenderivate der Crotonsäuren und Zimmtsäuren — so durchaus ähnlich, dass man nicht fehl gehen wird, sie in beiden Reihen durch die gleichen Ursachen bedingt anzusehen. Jener für die Crotonsäuren nach den oben gegebenen Entwickelungen noch nicht völlig ausgeschlossenen Formulirung:

$$CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \quad \text{und} \quad CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$$

würde in der Zimmtsäure-Reihe die Aufstellung der beiden Formeln:

$$C_6H_4:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \quad \text{und} \quad C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$$

entsprechen. Unter diesen ist nun aber die erstere, welche den Ersatz von zwei Wasserstoffatomen des Benzolkerns (C_6H_6) durch zwei Valenzen eines und desselben Kohlenstoffatoms annimmt, nach allen Erfahrungen über die Verbindungen der aromatischen Reihe so gut wie ausgeschlossen. Da man unter den unzähligen Benzolderivaten bisher niemals eine analog constituirte Verbindung aufgefunden hat, so darf man sich wohl für berechtigt halten, eine solche Atomgruppirung als nicht existenzfähig zu betrachten. Und will man daher die Einheitlichkeit in der Auffassung der Crotonsäure- und Zimmtsäure-Reihe festhalten, so ist man genöthigt, da für die Deutung der verschiedenen Zimmtsäuren und ihrer Halogenderivate nur die Formel:

$$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$$

zu Grunde gelegt werden kann, die analoge Formel:

$$CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$$

als einzig berechtigte Grundlage für beide Crotonsäuren und ihre Halogenderivate gelten zu lassen.

Stellen wir uns nun auf diesen Standpunkt, fassen wir also sowohl Crotonsäure wie Isocrotonsäure als Aethylidenessigsäure auf und suchen den Grund ihrer Isomerie in andersartiger räumlicher Atomgruppirung bei gleicher Structur, so bietet sich jetzt die Aufgabe, unter den beiden räumlich verschiedenen Configurationen:

$$\begin{matrix} H-C-CO_2H \\ \| \\ H-C-CH_3 \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} H-C-CO_2H \\ \| \\ CH_3-C-H \end{matrix}$$

für jede Säure die zutreffende auszuwählen. Die Bildung der festen Crotonsäure aus Tetrolsäure $CH_3 \cdot C{\vdots}C \cdot CO_2H$ (vgl. S. 517) durch Behandlung mit Natriumamalgam[1]:

$$CH_3 \cdot C{\vdots}C \cdot CO_2H + H_2 \;=\; CH_3 \cdot CH{:}CH \cdot CO_2H$$

ermöglicht dies. Es wird bei räumlicher Verfolgung dieses Processes, in welchem eine dreifache Bindung durch Zutritt von zwei Wasserstoffatomen in eine doppelte Bindung übergeht, sofort klar, dass in der entstehenden Configuration die schon von vornherein an die mehrfach gebundenen Kohlenstoffatome angelagerten Radicale sich auf derselben Seite des doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaares befinden müssen, ebenso wie die neu hinzugetretenen Wasserstoffatome, nachdem sie den Zusammenhalt der beiden Kohlenstoffatome an einer der drei Bindestellen aufgehoben haben, übereinander liegen müssen:

CH_3 — C — C — CO_2H + H_2 = CH_3, H — C — C — CO_2H, H

Es ist daher die feste Crotonsäure als cis-, die Isocrotonsäure als cis-trans-Aethylidenessigsäure aufzufassen:

$$\begin{array}{c} H-C-CO_2H \\ \| \\ H-C-CH_3 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} H-C-CO_2H \\ \| \\ CH_3-C-H \end{array}$$

Crotonsäure — Isocrotonsäure.

Zur Darstellung der Crotonsäure[2] geht man zweckmässig von Acetessigester aus; man behandelt ihn mit Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2H \;=\; CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5\,;$$

säuert man nun mit Schwefelsäure an und destillirt, so geht die in Folge von Wasserabspaltung aus der β-Oxybuttersäure entstehende Crotonsäure mit den Wasserdämpfen über. — Die Crotonsäure krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung beim Erkalten in feinen Nadeln, schmilzt bei 71—72°, siedet bei 180—181° und löst sich bei 15° in 12·07 Th. Wasser[3]. Zugleich mit der Isocrotonsäure findet sie sich im rohen Holzessig[4]. — Calciumsalz $(C_4H_5O_2)_2Ca$ und Bariumsalz $(C_4H_5O_2)_2Ba$ krystallisiren wasserfrei und sind in Wasser leicht löslich[3]. — Der Aethylester[4,5] $C_4H_5O_2 \cdot C_2H_5$ siedet zwischen 139·5° und 141·5° und besitzt bei 20° das spec. Gew.

[1] Aronstein u. Hollemann, Ber. **22**, 1182 (1889).
[2] Vgl. Beilstein u. Wiegand, Ber. **18**, 482 (1885).
[3] Bulk, Ann. **139**, 64 (1866). [4] Kraemer u. Grodzki, Ber. **11**, 1359 (1878).
[5] Brühl, Ber. **14**, 2798 (1881).

0·924. — Das Nitril $C_3H_5·CN$ (Allylcyanid, s. S. 497) siedet bei 116—118° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 0·849.

Die Isocrotonsäure (Darstellung s. S. 498—499) ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von stechendem, an Buttersäure erinnernden Geruch, wird bei —15° nicht fest, siedet bei 172° und besitzt bei 25° das spec. Gew. 1·018; mit Wasser mischt sie sich in allen Verhältnissen. — Calciumsalz $(C_4H_5O_2)_2Ca$ und Bariumsalz $(C_4H_5O_2)_2Ba$ sind in Wasser löslich und krystallisiren beide mit 2 Mol. H_2O. — Der Aethylester $C_4H_5O_2·C_2H_5$ siedet bei 136° und besitzt bei 19° das spec. Gew. 0·927.

Die den Crotonsäuren isomere Methakrylsäure bietet bei der Deutung ihrer Constitution keine Schwierigkeiten. Da sie aus α-Oxyisobuttersäure durch Wasserabspaltung[1]:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C(OH)·CO_2H - H_2O \;=\; \begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>C-CO_2H,$$

ebenso aus α-Bromisobuttersäure $(CH_3)_2CBr·CO_2H$ durch Bromwasserstoff-Abspaltung[2] entsteht, so wird man ihr die Formel der α-Methylakrylsäure:

$$\begin{matrix}CH_2{=}C{-}CO_2H\\ |\\ CH_3\end{matrix}$$

zuschreiben, welche auch durch ihr Verhalten durchaus gerechtfertigt wird.

Methakrylsäure findet sich in geringer Menge im Römisch-Kamillenöl[3]. Zu ihrer Darstellung[4] geht man am besten von dem durch Destillation der Citronensäure erhältlichen Citrakonsäureanhydrid $\begin{matrix}CH_3{-}C{-}CO\\ \|\\ CH{-}CO\end{matrix}\!\!>O$ aus; dieses wird durch mehrtägige Digestion mit rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte in Citrabrombrenzweinsäure übergeführt:

$$\begin{matrix}CH_3{-}C{-}CO_2H\\ \|\\ CH{-}CO_2H\end{matrix} + HBr \;=\; \begin{matrix}CH_3{-}CBr{-}CO_2H\\ \\ CH_2{-}CO_2H\end{matrix},$$

und letztere spaltet nun bei gelindem Erwärmen mit überschüssiger Sodalösung Methakrylsäure ab:

$$\begin{matrix}CH_3{-}C\,Br\,{-}CO_2Na\\ |\\ CH_2{-}\;\;CO_2Na\end{matrix} \;=\; NaBr + CO_2 + \begin{matrix}CH_3{-}C{-}CO_2Na\\ \|\\ CH_2\end{matrix}.$$

Die Methakrylsäure krystallisirt aus Wasser bei niederer Temperatur in langen, farblosen, glänzenden Prismen, schmilzt bei 16°, siedet bei 160—161°, besitzt einen starken, aber nicht unangenehmen Geruch und löst sich leicht in warmem Wasser, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. Ihr Calciumsalz $(C_4H_5O_2)_2Ca$ krystallisirt in langen, feinen Nadeln und ist leicht löslich. Von nascirendem Wasserstoff wird sie sehr leicht zu Isobuttersäure reducirt, Halogenwasserstoff addirt sie unter Bildung von β-Halogen-Derivaten der Isobuttersäure[5]:

[1] Frankland u. Duppa, Ann. **136**, 12 (1865).
[2] Thomson, Ann. **200**, 86 (1879). — Bischoff, Ber. **24**, 1042 (1891).
[3] H. Kopp, Ann. **195**, 81 (1879).
[4] Vgl. Prehn, Ann. **188**, 44 (1877). — Paul, ebenda 52. — Fittig u. Landolt, ebenda 81. — C. Kolbe, J. pr. [2] **25**, 372 (1882).
[5] Engelhorn, Ann. **200**, 65 (1879).

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!CO_2H + HBr = \begin{matrix} CH_2Br \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!CO_2H,$$

in der Kalischmelze zerfällt sie in Ameisensäure und Propionsäure. Die Methakrylsäure polymerisirt[1,2] sich leicht zu einer weissen, amorphen Masse, die in kaltem Wasser nach und nach aufquillt, ohne sich aber zu lösen, und die Eigenschaften einer schwachen Säure besitzt; bei jeder Destillation geht ein kleiner Theil in die polymere Säure über, bei 130° erfolgt vollständige Polymerisation innerhalb einiger Stunden; in Berührung mit Salzsäure tritt sie schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, was bei der Darstellung der Methakrylsäure zu beachten ist.

Säuren $C_5H_8O_2$. Die drei von der Theorie vorausgesehenen, structurisomeren Säuren $C_5H_8O_2$ mit normaler Kohlenstoffkette:

$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$,	$CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$,	$CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$
Allylessigsäure	Aethylidenpropionsäure	Propylidenessigsäure

sind sämmtlich bekannt.

Allylessigsäure[3] $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (β-Vinylpropionsäure) ist aus Allylacetessigester und Allylmalonsäureester gewonnen worden (vgl. S. 307—309 und 470). Sie erstarrt nicht bei —18°, siedet bei 185—188°, besitzt bei 25° das spec. Gew. 0·977, ist in Wasser etwas löslich und riecht ähnlich der Valeriansäure. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert sie Bernsteinsäure, durch Addition von Bromwasserstoff γ-Bromvaleriansöure $CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Aethylidenpropionsäure[4] $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ ist aus Acetaldehyd und Bernsteinsäure nach der Perkin'schen Reaction gewonnen (vgl. S. 490). Sie erstarrt nicht bei —15°, siedet bei 193—194°, löst sich in 10—12 Th. Wasser, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und liefert durch Addition von Bromwasserstoff gleichfalls γ-Bromvaleriansäure.

Propylidenessigsäure[5] $CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ wird aus Propionaldehyd und Malonsäure (vgl. S. 491) erhalten. Sie stellt ein farbloses Oel dar, ist in Wasser wenig löslich, riecht stechend, siedet bei 195—196° und besitzt bei 16° das spec. Gew. 0·988.

Unter den Säuren $C_5H_8O_2$ mit verzweigter Kohlenstoffkette haben zwei durch enge Beziehungen mit einander verknüpfte, in Naturprodukten aufgefundene Säuren — die **Angelicasäure** und **Tiglinsäure** — in hervorragendem Grade das Interesse der Chemiker gewonnen.

Wenn man zu diesen Säuren Jodwasserstoff addirt und die erhaltenen Additionsprodukte reducirt:

$$C_5H_8O_2 + HJ = C_5H_9JO_2; \quad C_5H_9JO_2 + 2H = C_5H_{10}O_2 + HJ,$$

so erhält man aus beiden Säuren eine und dieselbe Valeriansäure[6], näm-

[1] Engelhorn, Ann. **200**, 65 (1879).

[2] Balbiano u. Testa, Ber. **13**, 1984 (1880). — Auwers u. Koebner, Ber. **24**, 1935 (1891).

[3] Zeidler, Ann. **187**, 39 (1875). — Conrad u. Bischoff, Ann. **204**, 170 (1880). — Messerschmidt, Ann. **208**, 92 (1881). — Perkin, Journ. Soc. **49**, 211 (1886). — Reboul, Compt. rend. **84**, 1236 (1887).

[4] Fraenkel, Ann. **255**, 27 (1889).

[5] Komnenos, Ann. **218**, 166 (1883). — Zincke u. Küster, Ber. **22**, 495 (1889); **23**, 818 (1890); **24**, 908 (1891).

[6] E. Schmidt, Ann. **208**, 253 (1881).

lich die Methyläthylessigsäure (vgl. S. 331). $\begin{matrix} CH_3\cdot CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$. Es folgt daraus, dass beide Säuren sich von dem Kohlenstoffskelett:

$$\begin{matrix} C-C \\ C \end{matrix}\!\!>\!C-CO_2H$$

ableiten; zur Enthüllung ihrer Constitution bedarf es nun noch der Feststellung des Ortes der Doppelbindung. Für die Tiglinsäure ergiebt sich derselbe unzweifelhaft aus ihren synthetischen Bildungsweisen[1]. Sie entsteht sowohl aus α-Methyl-α-Oxybuttersäure, wie aus α-Methyl-β-Oxybuttersäure durch Wasserabspaltung, womit lediglich die Constitution einer α-Methylcrotonsäure vereinbar ist:

$$\left.\begin{matrix} \begin{matrix} CH_3\cdot CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C(OH)\cdot CO_2H-H_2O \\ \begin{matrix} CH_3\cdot CH(OH) \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH\cdot CO_2H-H_2O \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} CH_3\cdot CH:C-CO_2H. \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

Die Frage nach der Constitution der Angelicasäure ist dagegen noch eine offene. Mehrere Beobachtungen weisen darauf hin, dass zwischen den beiden Säuren die gleichen Beziehungen wie zwischen den beiden Crotonsäuren bestehen, so zwar, dass die Angelicasäure der Isocrotonsäure, die Tiglinsäure der festen Crotonsäure entspricht. Angelicasäure ist nämlich leicht in Tiglinsäure überführbar[2]; durch etwa 40stündiges Kochen unter Rückfluss wird sie vollständig umgelagert, durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 300° innerhalb zwei Stunden, durch concentrirte Schwefelsäure schon bei 100°. Bei der Einwirkung von Brom auf Angelicasäure entsteht ferner als Hauptprodukt dasselbe Dibromid, welches die Tiglinsäure liefert[3]. Auch hier steht man also vor der Alternative, entweder für beide Säuren gleiche Structur, aber verschiedene räumliche Configuration, oder im Molecül der Angelicasäure eine ihren Ort sehr leicht wechselnde Doppelbindung anzunehmen.

Während durch Einwirkung von Bromwasserstoff aus beiden Säuren der Hauptmenge nach ein und dasselbe Additionsprodukt entsteht[4], bildet Jodwasserstoff mit jeder Säure ein anderes Additionsprodukt[5]. In der

---

[1] Frankland u. Duppa, Ann. **136**, 9 (1865). — Rohrbeck, Ann. **188**, 235 (1877). — E. Schmidt u. Berendes, Ann. **191**, 107 (1877). — v. Miller, Ann. **200**, 265 (1880). — Rücker, Ann. **201**, 61 (1877). — Wislicenus u. Pückert, Ann. **250**, 243 (1888).

[2] Demarçay, Ber. **9**, 1933 (1876). — Kopp, Ann. **195**, 90 (1878). — Fittig, Ann. **259**, 6 (1890). — Vgl. auch E. Schmidt, Archiv f. Pharm. **229**, 68 (1891).

[3] Vgl. Demarçay, Compt. rend. **80**, 1400 (1875). — Pagenstecher, Ann. **195**, 122 (1878). — E. Schmidt, Ann. **208**, 253 (1881). — Wislicenus u. Pückert, Ann. **248**, 240 (1888). — Fittig, Ann. **259**, 1 (1890).

[4] Pagenstecher, Ann. **195**, 109 (1878).

[5] E. Schmidt, Ann. **208**, 254 (1881). — Fittig, Ann. **216**, 161 Anm. (1882).

Kalischmelze[1] entsteht aus beiden Säuren Essigsäure und Propionsäure.

Die **Angelicasäure** ist zuerst aus der Wurzel von Angelica Archangelica L. erhalten[2] und kann vortheilhaft daraus gewonnen werden[3]. Eine weitere Quelle zu ihrer Gewinnung bietet das Römisch-Kamillenöl, in welchem sie sich neben Isobuttersäure und Tiglinsäure in Gestalt von Estern findet[4]. Sie bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 45°, siedet bei 185°, riecht gewürzhaft und ist in kaltem Wasser schwer löslich. — Ihr Aethylester $C_5H_7O_2 \cdot C_2H_5$ ist flüssig, siedet bei 141·5° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 0·935.

Die **Tiglinsäure** (α-Methylcrotonsäure) kann ebenfalls aus dem Römisch-Kamillenöl (s. oben) gewonnen werden. Sie findet sich ferner neben anderen Säuren als Glycerid im Crotonöl[5]; zugleich mit Angelicasäure wird sie aus Bestandtheilen der Sumbulwurzel durch Spaltung mit alkoholischem Kali erhalten[6]. Zu ihrer Darstellung verfährt man zweckmässig in ähnlicher Weise, wie bei der Darstellung der festen Crotonsäure (vgl. S. 503), indem man statt des Acetessigesters den Methylacetessigester als Ausgangspunkt nimmt[7]:

$$\underset{\displaystyle CH_3}{CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5} \longrightarrow \underset{\displaystyle CH_3}{CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CO_2H} \longrightarrow \underset{\displaystyle CH_3}{CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H}$$

Die Tiglinsäure bildet wasserhelle Krystalle, schmilzt bei 65°, siedet bei 198·5°, riecht angenehm gewürzhaft und löst sich ziemlich schwer in kaltem, reichlich in heissem Wasser auf. Mit Wasserdämpfen ist sie ebenso wie die Angelicasäure leicht flüchtig. — Ihr Aethylester $C_5H_7O_2 \cdot C_2H_5$ siedet bei 152° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 0·942.

Säuren $C_6H_{10}O_2$ bis $C_{10}H_{18}O_2$. Unter ihnen ist zunächst eine Reihe von Säuren analoger Structur hervorzuheben, welche vermittelst der S. 490 besprochenen Reaction — Einwirkung von Aldehyden auf bernsteinsaures Natrium in Gegenwart von Essigsäureanhydrid — gewonnen sind:

			Sdpkt.
Hexylensäure[8]	(aus Propionaldehyd):	$C_2H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	208°
Heptylensäure[9]	(„ norm. Butyraldehyd):	$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	227°
Isoheptylensäure[10]	(„ Isobutyraldehyd):	$(CH_3)_2CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	217°

---

[1] Chiozza, Ann. **86**, 261 (1853). — Demarçay, Compt. rend. **80**, 1400 (1875). — Frankland u. Duppa, Ann. **136**, 11 (1865). — E. Schmidt u. Berendes, Ann. **191**, 113 (1877).

[2] Buchner, Ann. **42**, 226 (1842).

[3] H. Meyer u. Zenner, Ann. **55**, 317 (1845). — E. Schmidt, Ann. **208**, 250 (1881).

[4] Gerhardt, Ann. **67**, 237 (1848). — B. Jaffé, Ann. **135**, 291 (1865). — H. Kopp, Ann. **195**, 81 (1879). — Köbig, ebenda 92. — Pagenstecher, ebenda 108. — Wislicenus u. Pückert, Ann. **250**, 241 (1888). — Fittig, Ann. **259**, 29 (1890). — Beilstein u. Wiegand, Ber. **17**, 2261 (1884).

[5] Geuther u. Fröhlich, Ztschr. Chem. **1870**, 551. — E. Schmidt u. Berendes, Ann. **191**, 94 (1877).

[6] E. Schmidt u. Sasse, Jb. **1886**, 1356.

[7] Rohrbeck, Ann. **188**, 235 (1877). — Wislicenus u. Pückert, Ann. **250**, 243 (1888).

[8] Delisle, Ann. **255**, 61 (1889). [9] Schmidt, ebenda, 77.

[10] Zanner, ebenda, 91.

			Sdpkt.
Isoctylensäure[1]	(aus Valeraldehyd):	$C_4H_9\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$	232°
—	—	—	—
Decylensäure[2]	(„ Oenanthol):	$C_6H_{13}\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$	Schmelzpunkt + 10°.

Warum für die Reihe dieser sämmtlich noch mit Wasserdampf leicht flüchtigen Säuren, deren Anfangsglied die Aethylidenpropionsäure (S. 505) darstellt, die Doppelbindung in β-γ-Stellung befindlich anzunehmen ist, wurde bereits S. 490 auseinander gesetzt. Alle diese Säuren[3] addiren sehr leicht Bromwasserstoff derart, dass das Bromatom in die γ-Stellung tritt; es zeigt sich dies darin, dass die gebromten Säuren beim Erwärmen mit Wasser glatt in γ-Lactone übergehen:

$$C_2H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH + HBr = C_2H_5\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH,$$
$$C_2H_5\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CO}} - HBr = C_2H_5\cdot \underbrace{CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO}_{O}.$$

In letztere lassen sich die ungesättigten Säuren auch direct durch kurzes Erwärmen mit mässig verdünnter Schwefelsäure umwandeln (vgl. S. 494). Die einfachste Säure dieser β-γ-Reihe wäre die Vinylessigsäure $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$; von einer Säure dieser Constitution müsste man ein analoges Verhalten, d. h. die leichte Ueberführbarkeit in Butyrolacton $\underbrace{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO}_{O}$ erwarten. Dass für die sich ganz anders verhaltenden Crotonsäuren die Constitution der Vinylessigsäure verworfen wurde, wird nach diesen Erfahrungen noch mehr berechtigt erscheinen (vgl. S. 498—501).

Die in obiger Zusammenstellung zuerst aufgeführte Hexylensäure $C_2H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ hat sich als identisch erwiesen mit einer Säure, welche zuerst durch Reduction von Sorbinsäure (vgl. S. 518) erhalten und daher **Hydrosorbinsäure**[4] genannt wurde. Sie liefert in der Kalischmelze Buttersäure und Essigsäure — eines jener Beispiele, aus denen hervorgeht, dass aus dem Verhalten in der Kalischmelze nicht die Stellung der Doppelbindung abgeleitet werden darf (vgl. S. 494). Doch erklärt sich dieses Verhalten leicht durch die Beobachtung, dass die Hydrosorbinsäure schon durch längeres Kochen mit Natronlauge in die isomere Säure $C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (lange glänzende Nadeln, Schmelzpunkt 33·5°, Siedepunkt 216°) übergeführt wird. — Der Aethylester der Hydrosorbinsäure $C_6H_9O_2\cdot C_2H_5$ siedet bei 166—167°.

Interesse verdienen ferner zwei Säuren, welche zu den Terpenen in Beziehung stehen. Durch Oxydation von Terpentinöl entstehen unter anderen Säuren zwei Lactonsäuren: Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ und Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$. Diese Säuren verlieren bei der trockenen Destillation ein Molecül Kohlensäure, um in Säuren der Oelsäure-Reihe überzugehen:

aus Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ wird Brenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$,
„ Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$ „ Terakrylsäure $C_7H_{12}O_2$.

---

[1] Schneegans, Ann. **255**, 103 (1889). [2] Schneegans, Ann. **227**, 90 (1885).
[3] Fittig, Ann. **255**, 11 (1889).
[4] Fittig u. Barringer, Ann. **161**, 307 (1872). — Kachel u. Fittig, Ann. **168**, 289 (1873). — Fittig, Ann. **200**, 42 (1879). — Fittig u. Delisle, Ann. **255**, 64 (1889). — Fittig, Ber. **24**, 83 (1891).

Die **Brenzterebinsäure**[1] $C_6H_{10}O_2$ bildet eine farblose Flüssigkeit, erstarrt bei — 15° nicht, ist leichter als Wasser, darin schwer löslich und besitzt einen eigenthümlichen, etwas scharfen Geruch. Durch Reduction mit Jodwasserstoff liefert sie Isocapronsäure $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, woraus sich die Structur ihres Kohlenstoffskeletts ergiebt; in der Kalischmelze zerfällt sie in Essigsäure und Isobuttersäure. Sehr bemerkenswerth ist die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher sie in das ihr isomere Isocaprolacton

$$\begin{array}{l} CH_3 \diagdown \\ \qquad\; C-CH_2-CH_2 \\ CH_3 \diagup \;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\; O\text{———}CO \end{array}$$

übergeht; diese Umwandlung erfolgt in beträchtlichem Umfang schon bei einmaliger Destillation, daher erhält man bei der Destillation der Terebinsäure stets ein Gemisch von Brenzterebinsäure und Isocaprolacton; bei längerem Erhitzen auf den Siedepunkt ist sie vollständig. Auch Bromwasserstoff bewirkt die Umwandlung glatt und quantitativ. Zur Erklärung dieses Uebergangs muss man für die Brenzterebinsäure eine der beiden Structurformeln:

$$\begin{array}{l} CH_3 \diagdown \\ \qquad\; C:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH \\ CH_3 \diagup \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_3 \diagdown \\ \qquad\; C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH \\ CH_2 \diagup\!\!\diagup \end{array}$$

annehmen. Auch hier also erweist sich die Kalischmelze (vergl. S. 508) als ungeeignete Grundlage zur Constitutionsbestimmung, da aus ihr die Formel $(CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ abgeleitet werden müsste.

Terakrylsäure[2] $C_7H_{12}O_2$ bildet eine farblose Flüssigkeit, erstarrt nicht in einer Kältemischung, siedet bei 218°, ist leichter als Wasser, darin wenig löslich; ihr Geruch erinnert an den der Valeriansäure und Capronsäure, ist aber angenehmer. Durch Bromwasserstoff wird sie leicht unter intermediärer Bildung eines Additionsprodukts in das isomere Heptolacton verwandelt. Ihr Aethylester $C_7H_{11}O_2 \cdot C_2H_5$ siedet bei 189—191°.

Eine normale **Undecylensäure**[3] $C_{11}H_{20}O_2$ lässt sich leicht durch Destillation von Ricinusöl unter schwachem Druck gewinnen (vgl. S. 409); man erhält ein farbloses öliges Destillat, daneben wenig einer wässrigen Flüssigkeit, während der Rückstand in der Retorte zu einer schwammigen Masse erstarrt; das Oel lässt sich leicht durch fractionirte Destillation im Vacuum in Oenanthol (ca. 18 °/₀ das angewendeten Ricinusöls) und die viel höher siedende Undecylensäure (ca. 10 °/₀) zerlegen. Letztere Säure wird durch diese Bildungsweise wohl das am leichtesten in grösseren Quantitäten zugängliche Glied der Oelsäure-Reihe. Sie erstarrt bei Zimmertemperatur krystallinisch, schmilzt bei 24·5°, siedet bei gewöhnlichem Druck unter Zersetzung bei 275°, unter 100 mm Druck unzersetzt bei 213·5° und besitzt bei 25° das spec. Gew. 0·910. Ihr

[1] Chautard, Jb. **1855**, 652. — Mielck, Ann. **180**, 51 (1875). — W. C. Williams, Ber. **6**, 1095 (1873). — Fittig u. Bredt, Ann. **200**, 58, 259 (1879). — Fittig u. Geisler, Ann. **208**, 37 (1881). — Fittig, ebenda, 119.

[2] Fittig u. Krafft, Ann. **208**, 79 (1881). — Amthor, Jb. **1881** 760. — Amthor u. Müller, J. pr. [2] **42**, 388 (1890).

[3] Krafft, Ber. **10**, 2034 (1877); **11**, 2218 (1878); **12**, 1668 (1879). — Becker, Ber. **11**, 1412 (1878). — Noerdlinger, Ber. **23**, 2357 (1890). — Brunner, Ber. **19**, 2224 (1886). — Perkin, Journ. Soc. **49**, 205 (1886).

Bariumsalz $(C_{11}H_{19}O_2)_2Ba$ bildet glänzende flache Kryställchen und erfordert bei 15·5° 1073 Th. Wasser zur Lösung. Durch die Kalischmelze wird die Undecylensäure in Essigsäure und normale Nonylsäure zerlegt, durch Salpetersäure zu einer zweibasischen Säure mit 10 C-Atomen — der Sebacinsäure $C_8H_{16}(CO_2H)_2$ — oxydirt, durch Jodwasserstoff zu normaler Undecylsäure reducirt. Durch diese Reactionen wird die Structurformel:

$$CH_2 : CH\cdot(CH_2)_8\cdot CO_2H$$

sehr wahrscheinlich. — Der Undecylensäureäthylester $C_{11}H_{19}O_2\cdot C_2H_5$ ist ein farbloses Oel von quittenähnlichem Geruch, siedet bei 259° und besitzt bei 25° das spec. Gew. 0·877.

Die Undecylensäure wird unter dem Einfluss höherer Temperaturen polymerisirt[1]; erhitzt man sie im geschlossenen Rohr einige Stunden über 300° und destillirt dann den Röhreninhalt im Vacuum, so erhält man, nachdem unveränderte Undecylensäure übergegangen ist, Biundecylensäure $C_{22}H_{40}O_4$ — eine einbasische Säure, welche aus schwachem Weingeist in der Kälte krystallisirt, bei 29—30° schmilzt und unter 15 mm Druck bei 275° siedet —, während im Rückstand ein kautschuckähnliches Produkt — vermuthlich eine Polyundecylensäure — bleibt. Zur Biundecylensäure gelangt man auch auf einem anderen Wege; sie entsteht aus der durch Addition von Jodwasserstoff an Undecylensäure gebildeten Monojodundecylsäure:

$$CH_2J\cdot CH_2\cdot(CH_2)_8\cdot CO_2H \quad \text{oder} \quad CH_3\cdot CHJ\cdot(CH_2)_8\cdot CO_2H$$

durch Einwirkung auf undecylensaures Silber. Hieraus ergiebt sich eine der Formeln:

$$CH_2 : CH\cdot(CH_2)_8\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot(CH_2)_8\cdot CO_2H$$

$$\text{oder} \quad CH_2 : CH(CH_2)_8\cdot CO\cdot O\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot(CH_2)_8\cdot CO_2H$$

als Ausdruck für die Structur der Biundecylensäure. Der Polymerisationsprocess erfolgt demnach derart, dass die Doppelbindung in einem Molecül Undecylensäure gelöst wird, indem die Elemente der Carboxylgruppe aus einem zweiten Molecül addirt werden.

Höhere Glieder (Oelsäure). Im Gegensatz zu der grossen Zahl von Fettsäuren, welche man in der Natur verbreitet gefunden hat, ist man verhältnissmässig wenigen Gliedern der Oelsäuregruppe bei der Untersuchung von Naturstoffen begegnet. Von der 6. bis 24. Reihe konnten wir — von einer geraden Zahl zur nächsten vorschreitend — in der Gruppe der Fettsäuren stets eine wohlcharakterisirte, aus Naturprodukten isolirte Säure anführen (vgl. S. 334—338). Ueber das natürliche Vorkommen von Oelsäuren der 6. bis 17. Reihe dagegen liegt nur eine kleine Zahl von Beobachtungen vor, die zudem noch keineswegs als sicher bezeichnet werden können. Säuren der 6. bis 8. Reihe scheinen in kleiner Menge im Crotonöl enthalten zu sein[2], eine Säure der 15. Reihe (Cimicinsäure[3] $C_{15}H_{28}O_2$) soll von der grauen Blattwanze abgesondert werden. Ausführlicher untersucht ist früher eine aus dem Oel der Erdnuss (Ara-

[1] Krafft u. Th. Brunner, Ber. **17**, 2985 (1884). — Ph. Brunner, Ber. **19**, 2224 (1886).

[2] Schmidt u. Berendes, Ann. **191**, 121 (1877).

[3] Carius, Ann. **114**, 147 (1860).

chis hypogaea) gewinnbare und daher Hypogaeasäure[1] genannte Säure, für welche man die Zusammensetzung $C_{16}H_{30}O_2$ ermittelt hatte; nach einer neueren Untersuchung[2] indess ist dieses der Palmitinsäure entsprechende Glied der Oelsäure-Reihe im Erdnussöl nicht enthalten. Auch aus dem Wallrathöl ist einmal eine Säure $C_{16}H_{30}O_2$ (Physetölsäure) abgeschieden[3], ohne dass seither diese Beobachtung bestätigt wurde. Neuerdings ist eine flüssige Säure dieser Zusammensetzung als Glycerid in dem Oel, mit welchem die Lycopodiumsporen durchtränkt sind, aufgefunden und daher Lycopodiumölsäure[4] genannt worden; da sie in der Kalischmelze neben Laurinsäure Isobuttersäure, bei der Oxydation unter anderen Säuren eine Isocapronsäure lieferte, so kommt ihr jedenfalls nicht normale Structur zu.

Erst in der achtzehnten — also der Stearinsäure entsprechenden — Reihe tritt uns eine Säure entgegen, welche von der Natur in allergrösstem Massstab producirt wird. Es ist dies die eigentliche **Oelsäure** $C_{18}H_{34}O_2$ (auch Oleïnsäure, Elaïnsäure genannt), welche der ganzen Reihe den Namen gegeben hat. Wie schon S. 336 bemerkt wurde, bildet ihr Glycerinester (Oleïn) einen Bestandtheil der meisten pflanzlichen und thierischen Fette; beim Verseifen der Fette erhält man daher in der Regel ein Säuregemenge, welches neben den festen höheren Fettsäuren die flüssige Oelsäure in mehr oder weniger hervortretender Menge enthält. Schon von Chevreul ist im Laufe seiner Untersuchungen über die Fette am Beginn unseres Jahrhunderts die Oelsäure entdeckt worden; doch ist ihre wahre Zusammensetzung erst 1846 durch eine sehr sorgfältige Untersuchung von Gottlieb[5] festgestellt.

Zur Darstellung[5,6,7] der Oelsäure wird man natürlich von Fetten ausgehen, die möglichst reich an Oleïn sind; es sind dies die flüssigen oder halbflüssigen Fette. Mandelöl, Olivenöl, Schweineschmalz sind als Ausgangsmaterialien empfehlenswerth. Man verseift die Fette mit Kalilauge und zersetzt den klaren Seifenleim mit Salzsäure; das so erhaltene Gemenge von Fettsäuren und Oelsäure wird bei 100° mehrere Stunden mit Bleioxyd behufs Ueberführung in die Bleisalze digerirt. Im Gegensatz zu den Bleisalzen der Fettsäuren ist nun das ölsaure Bleioxyd in Aether leicht löslich, und daher kann man durch Extraction des Bleisalzgemisches mit kaltem Aether leicht die Trennung bewirken; auch unter Anwendung von Alkohol (spec. Gew. 0·82) kommt man bei Einhaltung gewisser Bedingungen[8] zum Ziel. Die aus dem ölsauren Bleioxyd durch Salzsäure abgeschiedene rohe Oelsäure bedarf noch einer weiteren Reinigung. Man verwandelt sie entweder in das Bariumsalz, reinigt dieses durch Krystallisation aus Alkohol mittlerer Stärke und scheidet die Säure dann aus dem Bariumsalz wieder ab; oder man lässt die rohe Oelsäure bei etwa —6 bis —7° erstarren, entfernt die flüssig bleibenden schmie-

[1] Gössmann u. Scheven, Ann. **94**, 230 (1855). — Caldwell u. Gössmann, Ann. **99**, 305 (1856). — Schröder, Ann. **143**, 22 (1867).

[2] Schön, Ann. **244**, 253 (1887). [3] Hofstädter, Ann. **91**, 177 (1854).

[4] Langer, Ber. **22c**, 341, 835 (1889). [5] Ann. **57**, 38.

[6] Varrentrapp, Ann. **35**, 197 (1840).

[7] Benedikt u. Hazura, Monatsh. **10**, 356 (1889).

[8] Saunders, Jb. **1880**, 831.

rigen Verunreinigungen durch Abpressen in der Kälte und wiederholt dieses Verfahren — zuletzt unter Zusatz einer geringen Menge Alkohol — so oft, bis die abgepresste Säure rein weiss erscheint und — im Kohlensäurestrom getrocknet — einen Schmelzpunkt von + 14° zeigt. — In ähnlicher Weise kann man die käufliche, bei der Stearinfabrikation abfallende Oelsäure auf reine Oelsäure verarbeiten.

Die reine Oelsäure stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine wasserhelle farblose Flüssigkeit von ölartiger Consistenz ohne Geruch und Geschmack dar und röthet in alkoholischer Lösung nicht blaues Lakmuspapier. An der Luft aber oxydirt sie sich leicht, indem sie sich bräunt, saure Reaction und ranzigen Geruch annimmt. In der Kälte erstarrt sie zu einer weissen harten krystallinischen Masse, welche bei + 14° wieder schmilzt. Unter gewöhnlichem Druck kann sie nicht unzersetzt destillirt werden. Unter einem Druck von 10 mm liegt ihr Siedepunkt[1] bei 223°; im überhitzten Wasserdampfstrom von 250° kann sie ebenfalls ohne Zersetzung destillirt werden[2].

Salze der Oelsäure[3]: Die Alkalisalze bilden Bestandtheile der Seifen (vgl. S. 337) und ähneln den Alkalisalzen der höheren Fettsäuren; sie lösen sich im Wasser und Alkohol und werden aus der wässrigen Lösung durch Kochsalz abgeschieden. — Das Bariumsalz $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$ erhält man, wenn man die ammoniakalische Lösung der Oelsäure mit Chlorbarium fällt, als voluminösen weissen Niederschlag, durch Krystallisation aus Alkohol als lockeres krystallinisches Pulver. — Das neutrale Bleisalz $(C_{18}H_{33}O_2)_2Pb$ erhält man durch Fällung einer Lösung von ölsaurem Natrium mit Bleiacetat als weissen flockigen Niederschlag; es schmilzt schon bei etwa 80° zu einer gelben Flüssigkeit.

Der Aethylester[4] ist ein Oel, welches bei 18° das spec. Gew. 0·871 besitzt. Von wässrigen Alkalien wird er nicht, von alkoholischen Alkalien sehr leicht verseift.

Die Constitution der Oelsäure ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Mit Sicherheit kann man behaupten, dass ihr Molecül eine normale Kette von 18 Kohlenstoffatomen enthält; denn sie wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen zu gewöhnlicher Stearinsäure reducirt[5]. Ihr gesammtes Verhalten weist ferner auf das Vorhandensein einer Doppelbindung hin; sie nimmt Brom unter Bildung eines Dibromids $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ (Dibromstearinsäure) auf[6]; von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird sie zu einer Dioxystearinsäure oxydirt[7] (vgl. S. 493); mit concentrirter Schwefelsäure[8] vereinigt sie sich zu Stearinschwefelsäure $C_{17}H_{34}(SO_4H)\cdot CO_2H$, welche beim Stehen in wässriger Lösung, rascher beim Kochen, unter Abspaltung des

---

[1] Krafft u. Nördlinger, Ber. **22**, 819 (1889).

[2] Bolley u. Borgmann, Ztschr. Chem. **1866**, 186.

[3] Vgl. Varrentrapp, Ann. **35**, 202 (1840). — Gottlieb, Ann. **57**, 45 (1846). — Schön, Ann. **244**, 264 (1887).

[4] Laurent, Ann. **28**, 253 (1837).

[5] Goldschmiedt, Jb. **1876**, 579. — Vgl. auch de Wilde u. Reychler, Bull. [3] 1, 295 (1888).

[6] Overbeck, Ann. **140**, 42 (1866). [7] A. Saytzew, J. pr. [2] **33**, 300 (1886).

[8] Ssabanejew, Ber. **19**c, 239 (1886). — M. C. u. A. Saytzeff, J. pr. [2] **35**, 369 (1887). — Geitel, J. pr. [2] **37**, 62 (1887).

Schwefelsäurerestes in Oxystearinsäure (bezw. deren Anhydride) übergeht. Aber an welcher Stelle der Kohlenstoffkette die Doppelbindung anzunehmen ist, lässt sich zur Zeit nicht mit Sicherheit entscheiden. Aus dem Umstand, dass die Oelsäure durch die Kalischmelze[1] in Palmitinsäure und Essigsäure gespalten wird, hat man früher die Structurformel $CH_3\cdot(CH_2)_{14}\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ abgeleitet, welche bis vor wenigen Jahren als sicher begründet galt. Heute darf man diesem Schluss kein Vertrauen mehr entgegenbringen (vgl. S. 494, 508, 509); neuere Autoren[2] plaidiren für die Formel $CH_3\cdot(CH_2)_{13}\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Die Beobachtungen dagegen, welche bei der Oxydation der aus dem Oelsäuredibromid durch Bromwasserstoff-Entziehung entstehenden Stearolsäure gemacht sind (vgl. S. 519—520), würden am besten erklärt, wenn man die Doppelbindung gerade in der Mitte der Kette — entsprechend der Formel:

$$CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CH:CH\cdot(CH_2)_7\cdot CO_2H$$

— befindlich annähme.

Höchst bemerkenswerth ist die Umwandlung, welche die Oelsäure in Berührung mit salpetriger Säure erfährt; sie verwandelt sich in eine weisse krystallinische Masse; sehr geringe Mengen salpetriger Säure genügen, um grosse Quantitäten Oelsäure in dieser Weise zu verändern. Das Umwandlungsprodukt ist eine der Oelsäure isomere Säure, die **Elaïdinsäure**[3] $C_{18}H_{34}O_2$, welche aus Alkohol in grossen Blättern krystallisirt, bei 45—47° schmilzt und unter einem Druck von 10 mm bei 225° siedet. Sie ist ebenfalls eine ungesättigte Säure von normaler Structur. Von Jodwasserstoff und Phosphor wird sie zu Stearinsäure reducirt, Brom addirt sie unter Bildung einer Dibromstearinsäure, von alkalischer Permanganatlösung wird sie zu einer Dioxystearinsäure oxydirt; die letzteren beiden Reactionsprodukte sind verschieden von den in analoger Weise aus der Oelsäure hervorgehenden gleich zusammengesetzten Verbindungen. In der Kalischmelze liefert sie Essigsäure und Palmitinsäure. Die Erklärung für die Umwandlung der Oelsäure in Elaïdinsäure kann man in einer Verschiebung der Doppelbindung oder in einer Veränderung der räumlichen Atomgruppirung suchen.

Zu der seit langer Zeit bekannten Elaïdinsäure haben neuere Untersuchungen eine zweite feste ungesättigte Säure der 18. Reihe gesellt, welche ebenfalls durch Umwandlung der gewöhnlichen Oelsäure erhalten werden kann, die **Isoölsäure**[4] $C_{18}H_{34}O_2$. Wenn man die aus Oelsäure durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure erhältliche Oxystearinsäure

---

[1] Varrentrapp, Ann. **35**, 209 (1840).

[2] M. C. u. A. Saytzew, J. pr. [2] **35**, 389 (1887). — Benedikt, Monatsh. **11**, 83 (1890).

[3] Boudet, Ann. **4**, 1 (1832). — Laurent, Ann. **28**, 253 (1837). — H. Meyer, Ann. **35**, 174 (1840). — Gottlieb, Ann. **57**, 52 (1846). — Burg, J. pr. **93**, 227 (1864). — Overbeck, Ann. **140**, 61 (1866). — Goldschmiedt, Jb. **1876**, 579. — Saytzew, J. pr. [2] **33**, 300 (1886). — Krafft u. Nördlinger, Ber. **22**, 819 (1889).

[4] M. C. u. A. Saytzew, J. pr. [2] **35**, 385 (1887); **37**, 269 (1888).

(vgl. S. 512—513) unter einem Druck von 100—150 mm für sich destillirt, ebenso wenn man die durch Anlagerung von Jodwasserstoff an Oelsäure entstehende Jodstearinsäure mit alkoholischem Kali kocht, so wird — im ersten Fall durch Abspaltung von Wasser, im zweiten Fall von Jodwasserstoff — unter theilweiser Rückbildung von gewöhnlicher Oelsäure in erheblicher Menge die feste isomere Säure gewonnen. Offenbar besteht der Vorgang darin, dass die Abspaltung der Elemente aus der gesättigten Verbindung theilweise in anderer Richtung, als die Anlagerung an die ungesättigte Verbindung erfolgt, dass sich demnach die Doppelbindung um ein Glied in der Kohlenstoffkette verschiebt:

$$\ldots . CH_2 - CH{=}CH \ldots . + H_2O = \ldots . CH_2 - CH(OH) - CH_2 \ldots .,$$
$$\ldots . CH_2 - CH(OH) - CH_2 \ldots . - H_2O = \ldots . CH{=}CH - CH_2 \ldots . \quad .$$

Die Isoölsäure krystallisirt aus Aether in farblosen rhombischen Tafeln, schmilzt bei 44—45°, ist in Alkohol sehr leicht, in Aether schwerer löslich. Gleich der Oelsäure und Elaïdinsäure zerfällt sie durch die Kalischmelze in Essigsäure und Palmitinsäure. Die Addition von Brom führt zur Bildung einer Dibromstearinsäure, die Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung zur Entstehung einer Dioxystearinsäure; diese Umwandlungsprodukte sind verschieden von den entsprechenden Reactionsprodukten der Oelsäure und Elaïdinsäure.

Erucasäure[1] $C_{22}H_{42}O_2$ — eine Säure, welche als Glycerid im fetten Oel des weissen und schwarzen Senfsamens, der Traubenkerne und im Rüböl gefunden wurde, aus Rüböl leicht gewonnen werden kann, aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirt, bei + 34° schmilzt und unter 10 mm Druck bei 254·5° siedet, — steht in ihrem Verhalten der Oelsäure sehr nahe. Ihr Bleisalz ist in kaltem Wasser schwer, in warmem Aether leicht löslich. Durch geringe Mengen von salpetriger Säure wird sie in die ihr isomere **Brassidinsäure** umgewandelt, welche aus Alkohol in Blättchen krystallisirt, bei 60° schmilzt, unter 10 mm Druck bei 256° siedet, und deren Bleisalz in warmem Aether schwer löslich ist. Beide Säuren werden durch Jodwasserstoff zu Behensäure (vgl. S. 338) reducirt und zerfallen durch die Kalischmelze in Arachinsäure und Essigsäure; durch diese Spaltung wird ihre normale Structur sehr wahrscheinlich. Die Säuren:

Erucasäure   Brassidinsäure   Behensäure

stehen offenbar zu einander in derselben Beziehung wie die Säuren:

Oelsäure   Elaïdinsäure   Stearinsäure.

---

[1] Darby, Ann. **69**, 1 (1849). — Websky, J. pr. **58**, 449 (1853). — Städeler, Ann. **87**, 133 (1853). — Otto, Ann. **127**, 182 (1863). — Haussknecht, Ann. **143**, 41 (1867). — Goldschmiedt, Jb. **1874**, 920; **1876**, 579; **1877**, 728. — Fitz, Ber. **4**, 442 (1871). — Reimer u. Will, Ber. **19**, 3320 (1886). — Krafft u. Nördlinger, Ber. **22**, 819 (1889). — Urwanzoff, J. pr. [2] **39**, 334 (1889). — Grüssner u. Hazura, Monatsh. **10**, 196 (1889). — Reychler, Bull. [3] **1**, 296 (1888).

Durch Einwirkung von Brom bezw. durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefern Erucasäure und Brassidinsäure von einander verschiedene Dibrombehensäuren bezw. Dioxybehensäuren.

Der Aethylester $C_{22}H_{41}O_2(C_2H_5)$ der Erucasäure ist ein Oel, derjenige der Brassidinsäure krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, glasglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 29—30°; beide sieden über 360° unzersetzt. — Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Säuren erhält man ihre Anhydride $C_{44}H_{82}O_3$, welche in Alkohol sehr schwer, in Aether leicht löslich sind; das Anhydrid der Erucasäure erstarrt erst in einer Kältemischung, dasjenige der Brassidinsäure schmilzt bei 28—29°. — Beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung der Anhydride fallen die Amide aus; Erucasäureamid schmilzt bei 84°, Brassidinsäureamid bei 90°.

II. Säuren von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-4}O_2$.
(Propiolsäure-Reihe.)

Die Reactionen, welche den Uebergang von Gliedern der Alkylenreihe zu solchen der Acetylenreihe mit gleicher Kohlenstoffzahl vermitteln, können auch benutzt werden, um Säuren der Oelsäure-Reihe in Säuren überzuführen, die um zwei Wasserstoffatome ärmer sind. Man addirt Brom und entzieht dem gebildeten Dibromid successive zwei Molecüle Bromwasserstoff, z. B.:

$$C_{18}H_{34}O_2 + Br_2 = C_{18}H_{34}Br_2O_2;$$
$$\left.\begin{array}{l} C_{18}H_{34}Br_2O_2 - HBr = C_{18}H_{33}BrO_2, \\ C_{18}H_{33}BrO_2 - HBr = C_{18}H_{32}O_2. \end{array}\right\}$$

Die Reihe der Säuren, welche zwei Wasserstoffatome weniger als die Oelsäuren enthalten, kann wieder in zwei Gruppen getheilt werden, welche den beiden Hauptgruppen der Acetylen-Kohlenwasserstoffe (vgl. S. 458) entsprechen. Zur einen Gruppe gehören die Säuren, welche eine dreifache Bindung im Molecül enthalten; ihr erstes Glied ist die Säure:

$HC⋮C\cdot CO_2H$, Propiolsäure oder Acetylencarbonsäure,

das Carboxylsubstitutionsprodukt des Acetylens. Die andere Gruppe umfasst diejenigen Säuren, in deren Molecül zwei Doppelbindungen vorkommen; die denkbar einfachste Säure von solcher Constitution:

$$H_2C:C:CH\cdot CO_2H,$$

das Carboxylsubstitutionsprodukt des Allens, ist noch nicht bekannt, vielleicht auch nicht beständig; zur Zeit ist die Sorbinsäure der einfachste Vertreter dieser Gruppe.

Die Bildungsweisen dieser Säuren bestehen in passenden Modificationen der Reactionen, welche zur Bildung von Fettsäuren und Oelsäuren führen. Speciell hervorgehoben sei die Synthese einer Reihe von Säure aus den einfach alkylirten Acetylenen $R\cdot C⋮CH$; wenn man zu den unter Aether suspendirten Natriumverbindungen dieser Kohlenwasserstoffe Koh-

lensäure leitet, so wird letztere absorbirt, indem sich die Natriumsalze von Propiolsäure-Homologen bilden[1], z. B.:

$$CH_3 \cdot C \vdots CNa + CO_2 \ = \ CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CO_2Na.$$

Diese Reaction entspricht offenbar der Bildung von Fettsäuren aus Natriumalkylen (vgl. S. 306). Die Säuren, zu deren Bildung sie führt, zerfallen ihrerseits wieder leicht durch Erwärmen in Kohlensäure und die ihnen zu Grunde liegenden Acetylenkohlenwasserstoffe; ihre Silbersalze sind höchst unbeständig und zerfallen schon in der Kälte in Kohlensäure und die Silberverbindungen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

Propiolsäure[2] $C_3H_2O_2 = CH \vdots C \cdot CO_2H$ (Propargylsäure, Aethincarbonsäure, Acetylencarbonsäure). Ihr Kaliumsalz entsteht aus dem sauren Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure beim Erwärmen in wässriger Lösung durch Kohlensäureabspaltung:

$$CO_2H \cdot C \vdots C \cdot CO_2K - CO_2 \ = \ CH \vdots C \cdot CO_2K.$$

Die freie Säure bildet eine wasserhelle Flüssigkeit, welche ähnlich dem Eisessig, jedoch stärker riecht, in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist; sie erstarrt bei etwa 4° zu langen, seideglänzenden Krystallen, die bei 6° wieder schmelzen; im Vacuum kann sie ohne Zersetzung destillirt werden, bei gewöhnlichem Druck destillirt sie grösstentheils zwischen 140° und 145° unter erheblicher Zersetzung.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind krystallinisch und äusserst löslich. Das Kaliumsalz $C_3HO_2K + H_2O$ stellt spitze Säulen dar, verliert sein Krystallwasser über Schwefelsäure, verpufft bei 105° und wird bei längerem Kochen mit Wasser unter Entwickelung von Kohlensäure und Acetylen zersetzt:

$$2C_3HO_2K + H_2O \ = \ K_2CO_3 + CO_2 + 2C_2H_2.$$

Der Aethylester $C_3HO_2(C_2H_5)$ ist eine wasserklare Flüssigkeit von starkem Geruch, in Wasser unlöslich; er siedet bei 119° und wird durch Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung leicht zu Propargyläthyläther (s. S. 484) reducirt.

Die Propiolsäure vereinigt in sich die Eigenschaften einer Carbonsäure mit den charakteristischen Eigenthümlichkeiten des Acetylens. Das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe befähigt sie zur Bildung von eigentlichen Salzen; aber auch das Wasserstoffatom der Acetylengruppe kann — ebenso wie im Acetylen und Allylen (vgl. S. 456) — durch Metalle vertreten werden. Es zeigt sich dies besonders deutlich in der Fähigkeit des Aethylesters, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung eine Kupferverbindung (von orangegelber Farbe) zu bilden. Die freie Säure giebt mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen grünen, bald sich bräunenden amorphen Niederschlag, mit ammoniakalischem Silbernitrat einen krystallinischen Niederschlag, der sich bald gelb färbt; beide Nieder-

[1] Lagermark, Ber. **12**, 853 (1879). — Lagermark u. Eltekow, Ber. **12**, 854 (1879). — Faworsky, J. pr. [2] **37**, 417 (1888).

[2] Bandrowsky, Ber. **13**, 2340 (1880); **15**, 2698 (1882). — Baeyer, Ber. **18**, 677, 2270 (1885); **19**, 2185 (1886). — Stolz, Ber. **19**, 536 (1886).

schläge explodiren beim Erwärmen. Auf wässrige Silbernitratlösung dagegen (ebenso auf Quecksilberchlorid und Platinsalze) wirkt die Säure unter Metallabscheidung, also reducirend, ein.

Sie vereinigt sich mit 1 Mol. Halogenwasserstoff, bezw. 1 Mol. Brom zu β-Mono- bezw. α-β-Dihalogenderivaten der Akrylsäure. Von nascirendem Wasserstoff wird sie leicht zu Propionsäure reducirt. Durch Oxydation der Kupferverbindung des Esters oder der Kupferverbindung des Natriumsalzes mit Kaliumferricyanid gelangt man zur Diacetylendicarbonsäure:

$$(CO_2Na \cdot C \vdots C)_2Cu_2 + 2O = CO_2Na \cdot C \vdots C \cdot C \vdots C \cdot CO_2Na + 2\,CuO.$$

Die Umwandlung, welche sie durch Polymerisation — und zwar unter dem Einfluss des Sonnenlichtes bei Luftabschluss — erleidet, entspricht vollständig dem Polymerisationsprocess ihres Stammkörpers, des Acetylens. Wie dieses unter Zusammentritt dreier Molecüle das Benzol liefert (s. S. 457), so entsteht aus der Propiolsäure — freilich in nicht erheblicher Menge — eine Tricarbonsäure des Benzols, die Trimesinsäure:

```
         C—CO₂H
        //    \
      CH       CH
      |        ||
CO₂H—C         C—CO₂H .
        \\    /
          CH
```

Die eigentlichen Homologen der Propiolsäure $R \cdot C \vdots C \cdot CO_2H$.

Tetrolsäure[1] $CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CO_2H$ (Methylpropiolsäure, Propincarbonsäure, Allylencarbonsäure) wird aus β-Chlorcrotonsäure und β-Chlorisocrotonsäure durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge:

$$CH_3 \cdot CCl : CH \cdot CO_2H - HCl = CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CO_2H,$$

ferner aus Allylennatrium durch Einwirkung von Kohlensäure erhalten. Sie krystallisirt aus Wasser in farblosen rhombischen Tafeln, schmilzt bei 76·5°, siedet bei 203° und ist in Wasser sehr leicht, auch in Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Anlagerung von Salzsäure liefert sie β-Chlorcrotonsäure, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird sie in Essigsäure und Oxalsäure gespalten. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge bis 130° entsteht Aceton:

$$CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CO_2H + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CO_2.$$

In wässriger Lösung mit Natriumamalgam reducirt liefert sie feste Crotonsäure, mit Natrium in methylalkoholischer Lösung dagegen Buttersäure. Ihr Dampf zerfällt wenig oberhalb des Siedepunktes in Allylen und Kohlensäure. — Fast alle ihre Salze sind löslich; das Silber-, Gold- und Quecksilberoxydulsalz sind leicht reducirbar.

Nach der S. 515—516 erwähnten Reaction sind ferner aus den Natriumverbindungen von Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe die folgenden Homologen[2] gewonnen worden:

---

[1] Geuther, Ztschr. Chem. **1871**, 245. — Lagermark, Ber. **12**, 854 (1879). — Kahlbaum, ebenda, 2337. — Pinner, Ber. **14**, 1081 (1881). — Friedrich, Ann. **219**, 322, 370 (1883). — Aronstein u. Hollemann, Ber. **22**, 1182 (1889).

[2] Faworsky, J. pr. [2] **37**, 417 (1888).

		Schmelzpunkt	Siedepunkt bei 20 mm Druck
Aethylacetylencarbonsäure:	$C_2H_5\cdot C:C\cdot CO_2H$	+ 50°	—
Propylacetylencarbonsäure:	$C_3H_7\cdot C:C\cdot CO_2H$	+ 27°	125°
Isopropylacetylencarbonsäure:	$C_3H_7\cdot C:C\cdot CO_2H$	+ 38°	107°
Butylacetylencarbonsäure:	$C_4H_9\cdot C:C\cdot CO_2H$	flüss.	135°.

Der einfachste Vertreter aus der Gruppe der Säuren mit zwei Doppelbindungen (vgl. S. 515) — die **Sorbinsäure**[1] $C_6H_8O_2$ — ist von A. W. Hofmann als Bestandtheil des Saftes von unreifen Vogelbeeren entdeckt. Synthetisch ist die Sorbinsäure noch nicht erhalten worden. Sie krystallisirt in langen weissen Nadeln, ist geruchlos, schmilzt bei 134·5°, siedet bei 228° unter nicht unbeträchtlicher Zersetzung und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Ihr Aethylester $C_6H_7O_2(C_2H_5)$ siedet bei 195·5°. — Von Natriumamalgam wird die Sorbinsäure leicht in Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$ übergeführt, mit Brom vereinigt sie sich je nach den Bedingungen zu Dibromhydrosorbinsäure $C_6H_8Br_2O_2$ oder Tetrabromcapronsäure $C_6H_8Br_4O_2$, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird sie grösstentheils in Acetaldehyd und Traubensäure $CO_2H\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ gespalten. Dieser Oxydationsverlauf erklärt sich leicht, wenn man für die Sorbinsäure die Structurformel:

$$CH_3\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$$

annimmt; während an der von der Carboxylgruppe entfernteren Doppelbindung die Kette zerreisst, würde die der Carboxylgruppe benachbarte Doppelbindung unter Addition von zwei Hydroxylgruppen in eine einfache Bindung übergehen. Es erscheint freilich bei Annahme dieser Formel zunächst auffällig, dass durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen die Hydrosorbinsäure entsteht, für welche die Structur

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

erwiesen ist (vgl. S. 508), und nicht vielmehr eine der Säuren

$$CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \quad \text{oder} \quad CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H.$$

Diese Erscheinung steht indess nicht vereinzelt da; vielmehr scheint es ein allgemeines Gesetz zu sein, dass die Kette

$$\ldots\ldots CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$$

bei der Hydrirung unter Verschiebung einer Doppelbindung in

$$\ldots\ldots CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

übergeht. Es sprechen hierfür eine Reihe von Beobachtungen, die an aromatischen Säuren gemacht wurden (vgl. z. B. Piperinsäure, Bd. II).

Unter den einbasischen Säuren mit zwei Doppelbindungen ist leicht zugänglich die **Diallylessigsäure**[2], $C_8H_{12}O_2 = (C_3H_5)_2CH\cdot CO_2H$, welche mittelst der Acetessig-

[1] A. W. Hofmann, Ann. **110**, 130 (1859). — Fittig u. Barringer, Ann. **161**, 307 (1872). — Kachel u. Fittig, Ann. **168**, 276 (1873); **200**, 44 (1879). — Menschutkin, Ber. **13**, 163 (1880). — Doebner, Ber. **23**, 2376 (1890). — Fittig, Ber. **24**, 85 (1891).

[2] Wolff, Ann. **201**, 49 (1876). — Conrad u. Bischoff, Ann. **204**, 173 (1880).

ester- oder Malonsäureester-Synthese (vgl. S. 307—309) durch zweimalige Einführung des Allylrestes gewonnen werden kann. Sie stellt ein farbloses, unangenehm riechendes Oel dar, siedet bei 219—222° und besitzt bei 25° das specifische Gewicht 0·950. Durch Anlagerung von Bromwasserstoff entsteht ein bromhaltiges Lacton:

$$\begin{matrix} CH_2:CH\cdot CH_2 \\ CH_2:CH\cdot CH_2 \end{matrix} \Big> CH\cdot CO\cdot OH + 2\,HBr = \begin{matrix} CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2 \end{matrix} \Big> CH\cdot CO\cdot OH$$

$$= \begin{matrix} CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot CH\quad\cdot CH_2 \end{matrix} \Big> CH + HBr. \quad (O \text{———} CO)$$

Bei der Oxydation mit Salpetersäure tritt an beiden Doppelbindungen Spaltung ein, und man erhält Tricarballylsäure:

$$\begin{matrix} CO_2H\cdot CH_2 \\ CO_2H\cdot CH_2 \end{matrix} \Big> CH\cdot CO_2H.$$

Einige höhere Glieder der Oelsäure-Reihe sind auf dem S. 515 bezeichneten Wege durch Vermittelung ihrer Dibromide in gleich kohlenstoffreiche Glieder der Propiolsäure-Reihe übergeführt. So ist aus Undecylensäurebibromid durch Einwirkung von alkoholischem Kali die **Undecolsäure**[1] $C_{11}H_{18}O_2$ (Schmelzpunkt 59·5°) erhalten, welche durch rauchende Salpetersäure zu Azelaïnsäure $CO_2H\cdot(CH_2)_7\cdot CO_2H$ oxydirt wird. — Aus Oelsäure und Elaïdinsäure entsteht eine und dieselbe **Stearolsäure**[2] $C_{18}H_{32}O_2$ (Schmelzpunkt 48°). Bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure wird letztere theilweise zu einer einbasischen Säure von gleicher Kohlenstoffzahl (Stearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_4$) oxydirt, theilweise in Azelaïnsäure und Pelargonsäure gespalten. Die Stearoxylsäure wird auch bei der Oxydation der Stearolsäure mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung erhalten. — Aus Erucasäure ist eine **Behenolsäure**[3] $C_{22}H_{40}O_2$ (Schmelzpunkt 57·5°) gewonnen, welche sich gegen Salpetersäure ähnlich wie die Stearolsäure verhält. — Zur sicheren Beurtheilung der Constitution dieser Säuren besitzt man bislang nicht genügende Anhaltspunkte. Die Beobachtungen über die Oxydation der Stearolsäure machen es wahrscheinlich, dass wir es hier mit Säuren zu thun haben, deren Molecül eine dreifache Bindung enthält. Bei Gegenwart von zwei Doppelbindungen sollte man durch Aufnahme von vier Hydroxylgruppen die Bildung einer Tetraoxystearinsäure erwarten; die Entstehung der Stearoxylsäure aus Stearolsäure aber erfolgt durch die Aufnahme von zwei Sauerstoffatomen und wird leicht verständlich, wenn man sich den Complex

$$-C\equiv C- \quad \text{in} \quad -CO-CO-$$

übergehend denkt. Aus dem Auftreten der Azelaïnsäure und Pelargonsäure als Spaltungsprodukte kann man auch auf den Ort der dreifachen Bindung (vgl. S. 513) einen Schluss ziehen; die folgenden Structurformeln:

— Fittig u. Hjelt, Ann. **216**, 73 (1882). — Schatzky, Ber. **18c**, 220 (1885). — Reboul, Compt. rend. **84**, 1235 (1877).

[1] Krafft, Ber. **11**, 1414 (1878).

[2] Overbeck, Ann. **140**, 49 (1866). — Limpach, Ann. **190**, 294 (1876). — Marasse, Ber. **2**, 359 (1869). — Hazura, Monatsh. **9**, 469 (1888).

[3] Haussknecht, Ann. **143**, 41 (1867). — Stohmann u. Langbein, J. pr. [2] **42**, 380 (1890).

$$
\begin{array}{ccccc}
CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\
| & & | & & | \\
(CH_2)_7 & & (CH_2)_7 & & (CH_2)_7 \\
| & & | & & | \\
C & & CO & & CO_2H \\
\| & \longrightarrow & | & \longrightarrow & \\
C & & CO & & CO_2H \\
| & & | & & | \\
(CH_2)_7 & & (CH_2)_7 & & (CH_2)_7 \\
| & & | & & | \\
CO_2H & & CO_2H & & CO_2H
\end{array}
$$

vermögen den Oxydationsverlauf in befriedigender Weise zu erklären.

Mit der Stearolsäure isomer ist die **Linolsäure** $C_{18}H_{32}O_2$, deren Glycerid als ein wichtiger Bestandtheil der trocknenden Oele (Leinöl, Hanföl, Mohnöl etc.) angesehen werden muss. Zwar ist sie noch nicht in reinem Zustand daraus abgeschieden, doch darf auf ihr Vorkommen und ihre Zusammensetzung aus dem Umstand geschlossen werden, dass aus dem Säuregemisch, welches man bei der Verseifung jener Oele erhält (s. unten), durch Einwirkung von Brom eine Tetrabromstearinsäure $C_{18}H_{32}Br_4O_2$, durch Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung eine Tetraoxystearinsäure $C_{18}H_{32}(OH)_4O_2$ (Sativinsäure) gewonnen werden kann. Da die letztere bei der Reduction mit Jodwasserstoff gewöhnliche Stearinsäure liefert, so ist die Linolsäure als eine normal constituirte ungesättigte Säure mit zwei Doppelbindungen zu betrachten. Sie findet sich in besonders reichlicher Menge im Sonnenblumenöl.

Im Gegensatz zu den fetten Oelen, welche als wesentlichen Bestandtheil das Glycerid der gewöhnlichen Oelsäure aufweisen, enthalten die trocknenden Oele vorwiegend wasserstoffärmere Säuren in Form ihrer Glyceride. Die aus diesen Oelen durch Verseifung abgeschiedenen **trocknenden Oelsäuren**[1] stellen nach passender Reinigung farblose oder schwach gelbliche ölige Flüssigkeiten dar, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind, in der Kälte nicht erstarren, bei der Einwirkung von salpetriger Säure nur dickflüssig werden, ohne aber eine der Elaïdinsäure-Bildung ähnliche Umwandlung zu erfahren. Durch den Sauerstoff der Luft werden sie rasch oxydirt, indem sie in dickflüssige Produkte übergehen. Ihre Salze sind meist nicht krystallisirbar und oxydiren sich an der Luft noch begieriger als die freien Säuren; nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich; die Bleisalze lösen sich, ebenso wie das ölsaure Blei, in Aether auf.

[1] Sacc, Ann. **51**, 213 (1844). — Schüler, Ann. **101**, 252 (1857). — Oudemans, Jb. **1858**, 304. — Mulder, Jb. **1865**, 324. — Süssenguth, Jb. **1865**, 326. — Bauer u. Hazura, Monatsh. **7**, 216 (1886); **9**, 459 (1888). — Peters, Monatsh. **7**, 552 (1886). — Hazura, ebenda, 637; **8**, 147, 260 (1887); **9**, 180 (1888); **10**, 190 (1889). — Hazura u. Friedreich, Monatsh. **8**, 156 (1887). — Hazura u. Grüssner, Monatsh. **9**, 198, 475 (1888). — Dieff u. Reformatzky, Ber. **20**, 1211 (1887). — Norton u. Richardson, Ber. **21 c**, 245 (1888).

Ueber die Natur der trocknenden Oelsäuren haben hauptsächlich neuere Untersuchungen von BAUER und HAZURA Aufklärung gebracht. Es sind keine einheitlichen Körper, sondern im Wesentlichen Gemenge verschiedener ungesättigter Säuren, welche neben der gewöhnlichen Oelsäure Säuren von gleicher Kohlenstoffzahl, aber geringerem Wasserstoffgehalt enthalten. Wenn auch eine Reindarstellung der einzelnen Componenten bislang nicht ausgeführt ist, so lässt sich doch auf ihre Zusammensetzung aus der Zusammensetzung der krystallisirbaren und daher leichter zu trennenden Produkte schliessen, welche man aus den rohen Säuren durch Addition von Brom oder durch Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung erhält. Wie aus der Bildung von Tetrabrom- und Tetraoxystearinsäure die Gegenwart der Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ (vgl. S. 520) gefolgert werden darf, so ergiebt sich aus der Entstehung von je zwei isomeren Hexabrom- und Hexaoxystearinsäuren ($C_{18}H_{30}Br_6O_2$ und $C_{18}H_{30}(OH)_6O_2$) das Vorkommen von zwei Säuren $C_{18}H_{30}O_2$, deren Molecül drei doppelte Bindungen enthält; man bezeichnet sie als **Linolensäure** und **Isolinolensäure.** Aus der Bildung von Dibromstearinsäure und Dioxystearinsäure kann man ferner das Vorkommen der gewöhnlichen Oelsäure folgern. Als Componenten der trocknenden Oelsäuren sind demnach erkannt:

Oelsäure	$C_{18}H_{34}O_2$
Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolensäure Isolinolensäure	} $C_{18}H_{30}O_2$.

Die flüssige Säure des Leinöls besteht zum grössten Theil (zu etwa 80%) aus Linolensäure und Isolinolensäure, enthält ferner Linolsäure und geringe Mengen von Oelsäure; dagegen bestehen die flüssigen Säuren des Hanföls, Nussöls, Mohnöls, Baumwollsamenöls und Sonnenblumenöls der Hauptmenge nach aus Linolsäure.

Siebzehntes Kapitel.

Einwerthige ungesättigte Aldehyde und Ketone.

(Akroleïn. Condensationsprodukte der gesättigten Aldehyde und Ketone.)

A. Ungesättigte Aldehyde.

Wenn man sich im Aethylen ein Wasserstoffatom durch die Gruppe —CHO ersetzt denkt, so gelangt man zu dem einfachsten ungesättigten Aldehyd:

$$CH_2:CH_2 \longrightarrow CH_2:CH \cdot CHO.$$

Man bezeichnet diese Verbindung, welche eine Mittelstellung zwischen Allylalkohol und Akrylsäure einnimmt:

$$\begin{array}{ccc} CH_2 & CH_2 & CH_2 \\ | & \| & \| \\ CH & CH & CH \\ | & | & | \\ CH_2(OH) & CHO & CO\cdot OH \end{array}$$

als Akroleïn, weil ihre Gegenwart als Ursache des äusserst scharfen Geruchs der Dämpfe erkannt ist, die sich beim Erhitzen von Fetten bilden.

Akroleïn C_3H_4O ist zuerst von REDTENBACHER[1] genauer untersucht, nachdem schon früher einige Forscher unreines Akroleïn als leicht flüchtige Flüssigkeit aus den Destillationsprodukten von Fetten abgeschieden hatten. Es entsteht aus den Fetten in Folge einer Zersetzung des Glycerins; während es kaum möglich ist, aus jenen Destillationsprodukten reines Akroleïn abzuscheiden, gelingt dies daher leicht, wenn man reines Glycerin der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln — am besten von saurem Kaliumsulfat (s. unten die Darstellung) — unterwirft:

$$C_3H_8O_3 - 2H_2O = C_3H_4O.$$

Man versteht diesen Vorgang leicht, wenn man sich zunächst aus dem Glycerin durch Wasserabspaltung einen ungesättigten Alkohol hervorgehend denkt:

$$\begin{array}{c} HCH\cdot OH \\ | \\ C\,H\cdot OH \\ | \\ HC\,H\cdot OH \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{c} HCH \\ \| \\ C \\ \| \\ HC\cdot OH \end{array},$$

welcher sich sofort in einen Aldehyd umlagern wird:

$$CH_2{:}C{:}CH\cdot OH \longrightarrow CH_2{:}CH\cdot CHO,$$

da seine Hydroxylgruppe an ein ungesättigtes Kohlenstoffatom gebunden ist (vgl. S. 476). Diese Bildungsweise ist es, welche stets zur Darstellung des Akroleïns verwendet wird. Theoretisch interessant ist seine Entstehung durch Oxydation des Allylalkohols[2] und durch directe Vereinigung von Aethylen mit Kohlenoxyd[3]:

$$C_2H_4 + CO = C_3H_4O;$$

letzterer Vorgang vollzieht sich — freilich in sehr geringem Umfange —, wenn Aethylen mit einer zur Verbrennung unzureichenden Menge Sauerstoff im Eudiometer verpufft wird.

Darstellung des Akroleïns[4]: Man destillirt ein Gemenge von 1 Th. Glycerin, das vorher bei 170° entwässert wurde, und 2 Th. Kaliumbisulfat, das in linsengrosse Stücke zerschlagen ist, aus einem geräumigen Gefäss — zweckmässig aus einer eisernen Retorte — in eine stark gekühlte Vorlage; dem halb wässrigen, halb öligen Destillat, welches erhebliche Mengen von schwefliger Säure enthält, fügt man so lange Bleiglätte zu, als dieselbe noch beim Umschütteln in weisses Bleisulfit ver-

[1] Ann. **47**, 113 (1843). [2] CAHOURS u. HOFMANN, Ann. **102**, 291 (1857).
[3] E. v. MEYER, J. pr. [2] **10**, 113 (1874).
[4] GEUTHER u. CARTMELL, Ann. **112**, 2 (1858). — HÜBNER u. GEUTHER, Ann. **114**, 35 (1859). — v. ROMBURGH, Bull. **36**, 549 (1881).

wandelt wird. Darauf destillirt man aus dem Gemisch das Akroleïn bei Wasserbadwärme ab; durch Stehenlassen über Chlorcalcium und Rectificiren kann man es weiter reinigen.

Das Akroleïn ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, in Wasser ziemlich löslich. Es siedet bei 52·4° und ist leichter als Wasser. Es besitzt einen höchst durchdringenden Geruch; sein Dampf greift namentlich die Augen in so heftiger Weise an, dass das Arbeiten mit Akroleïn zu den unangenehmsten Operationen gehört. Gleichwohl ist einmal eine sehr grosse Quantität (1700 g) dieses furchtbaren Stoffes für die Zucker-Synthesen von E. Fischer und Tafel in den Farbwerken zu Höchst dargestellt worden[1].

Das Akroleïn ist eine sehr leicht veränderliche Substanz; die charakteristischen Eigenschaften der Aldehyde — die Neigung zur Oxydation und Polymerisation — sind bei ihm besonders stark ausgeprägt. Man muss daher bei der Darstellung den Zutritt von Luft möglichst einschränken, möglichst rasch operiren und thut am besten, das Präparat unmittelbar nach der Bereitung weiter zu verarbeiten. Zuweilen gelingt es, das Akroleïn Wochen lang ziemlich unverändert aufzubewahren[2], zuweilen polymerisirt es sich innerhalb einer Stunde.

Unter seinen Reactionen[3] ist zunächst als wichtig für die Beurtheilung seiner Constitution hervorzuheben die Ueberführbarkeit durch Reduction in Allylalkohol und durch Oxydation in Akrylsäure.

Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure entsteht neben Allylalkohol und Propylalkohol als Hauptprodukt das in Wasser unlösliche Akropinakon $C_6H_{10}O_2$, eine farblose, zwischen 160—180° siedende Flüssigkeit von campherartigem Geruch:

$$2C_3H_4O + H_2 = C_6H_{10}O_2.$$

Da das Akroleïn-Molecül eine doppelte Kohlenstoffbindung mit der Aldehydgruppe in sich vereinigt, so erscheinen Additionsreactionen in zwei verschiedenen Richtungen denkbar; entweder kann die doppelte Kohlenstoffbindung in eine einfache Bindung übergeführt werden, oder das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe kann sich mit einer Valenz vom Kohlenstoffatom losreissen und dadurch Raum für neu hinzutretende Atome bezw. Radicale schaffen. Die Halogene und Halogenwasserstoffe suchen die doppelte Kohlenstoffbindung als Ort der Anlagerung auf:

$$CH_2{:}CH{\cdot}CHO + Br_2 = CH_2Br{\cdot}CHBr{\cdot}CHO,$$
$$+ HCl = CH_2Cl{\cdot}CH_2{\cdot}CHO.$$

Essigsäureanhydrid wird dagegen von der Aldehydgruppe aufgenommen:

$$CH_2{:}CH{\cdot}CHO + O(CO{\cdot}CH_3)_2 = CH_2{:}CH{\cdot}CH\begin{cases}O{\cdot}CO{\cdot}CH_3\\O{\cdot}CO{\cdot}CH_3\end{cases}.$$

[1] E. Fischer u. Tafel, Ber. **20**, 3388 (1887). [2] Brühl, Ber. **12**, 317 (1879).

[3] Vgl. besonders Geuther u. Cartmell, Ann. **112**, 1 (1859). — Hübner u. Geuther, Ann. **114**, 35 (1859). — Linnemann, Ann. **125**, 315 (1863); Ann. Suppl. **3**, 257 (1864). — Aronstein, Ann. Suppl. **3**, 180 (1864). — Krestownikoff, Ber. **12**, 1487 (1879). — v. Romburgh, Bull. **36**, 550 (1881). — Grimaux u. Adam, Compt. rend. **92**, 300 (1881). — Lederer, J. pr. [2] **42**, 384 (1890).

Auch die schon erwähnte Reduction zu Allylalkohol bietet ein Beispiel für Anlagerung in demselben Sinne:

$$CH_2{:}CH{\cdot}CHO + H_2 \;=\; CH_2{:}CH{\cdot}CH\langle^{H}_{OH}.$$

Die Addition kann aber auch an den beiden ungesättigten Stellen des Molecüls zugleich stattfinden und zur Bildung einer völlig gesättigten Verbindung führen. So verläuft die Reaction zwischen Akroleïn und Natriumbisulfit[1] im Sinne der Gleichung:

$$CH_2{:}CH{\cdot}CHO + 2\,NaHSO_3 \;=\; CH_2(SO_3Na){\cdot}CH_2{\cdot}CH\langle^{OH}_{SO_3Na}.$$

Ammoniak reagirt auf das Akroleïn nicht in so einfacher Weise, wie auf den Acetaldehyd (vgl. S. 393, 407). Für das Akroleïnammoniak[2] — eine amorphe, in Wasser leicht, in kaltem Alkohol und Aether nicht lösliche Substanz von basischen Eigenschaften, welche in ihren äusseren Eigenschaften und dem Verhalten gegen Wasser auffallende Aehnlichkeit mit dem Leim zeigt, — leitet sich aus der Zusammensetzung seines Platindoppelchlorids die Formel C_6H_9NO ab; man kann es sich aus 2 Mol. Akroleïn und 1 Mol. Ammoniak durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser entstehend denken:

$$2\,C_3H_4O + NH_3 \;=\; C_6H_9NO + H_2O.$$

Bei der trockenen Destillation liefert es durch Wasserabspaltung eine flüchtige Base — das Picolin (vgl. Band II):

$$C_6H_9NO - H_2O \;=\; C_6H_7N,$$

welche in die mit dem Pyridin beginnende Reihe von Basen gehört, die bei der trockenen Destillation von Knochen entstehen; ihre Bildung bei letzterem Process ist vermuthlich auf das Zusammentreffen von Akroleïn, das durch Zersetzung des Knochenfetts entsteht, mit Ammoniak, Methylamin etc. bei hoher Temperatur zurückzuführen[3].

Die amorphe, in Wasser und Alkohol unlösliche Masse, in welche sich das Akroleïn schon beim Stehen der wässrigen Lösung allmählich umwandelt, und welche vielleicht ein Polymerisationsprodukt desselben darstellt, hat man Disakryl genannt.

Mit wässrigen Alkalien verharzt das Akroleïn; bei der Einwirkung von alkoholischem Kali entsteht das Kaliumsalz der einbasischen, dem Akroleïn polymeren Hexakrolsäure[4] $C_{18}H_{24}O_6 (= 6\,C_3H_4O)$, aus dessen Lösung die freie Säure durch Mineralsäuren als gelber, amorpher Körper gefällt wird.

Metakroleïn[5] wird eine Substanz von der Zusammensetzung $C_9H_{12}O_3 (= 3\,C_3H_4O)$ genannt, welche zum Akroleïn in ähnlicher Beziehung zu stehen scheint, wie der Paraldehyd zum gewöhnlichen Acetaldehyd. Man hat sie nicht direct durch Polymeri-

---

[1] M. Müller, Ber. 6, 1445 (1873). — Rosenthal, Ann. 233, 36 (1886).

[2] Hübner u. Geuther, Ann. 114, 43 (1859). — Claus, Ann. 130, 185 (1864); 158, 222 (1870). — Schiff, Ann. Suppl. 6, 26 (1867). — Baeyer, Ann. 155, 281 (1870).

[3] Vgl. Weidel u. Ciamician, Ber. 13, 85 (1880).

[4] Claus, Ann. Suppl. 2, 120 (1862).

[5] Geuther u. Cartmell, Ann. 112, 6 (1859). — Grimaux u. Adam, Compt. rend. 92, 301 (1881).

sation des Akroleïns erhalten, sondern aus dem Chlorpropionaldehyd $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot COH$, welcher durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Akroleïn entsteht (s. S. 523), durch Destillation mit Kali:

$$3\,C_3H_5ClO - 3\,HCl \quad = \quad C_9H_{12}O_3.$$

Das Metakroleïn krystallisirt in langen farblosen Nadeln, besitzt einen eigenthümlichen gewürzhaften, nur entfernt an Akroleïn erinnernden Geruch, ist nur wenig löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 45—46°; mit Wasserdämpfen ist es unzersetzt flüchtig; für sich destillirt, liefert es ein Destillat, welches theilweise aus unverändertem Metakroleïn, theilweise aus gewöhnlichem Akroleïn besteht. Seine Molecularformel ist aus einer Dampfdichtebestimmung abgeleitet, welche nach der Hofmann'schen Methode — also unter vermindertem Druck — bei 132° ausgeführt wurde. Durch Einwirkung von Mineralsäuren wird das Metakroleïn zu gewöhnlichem Akroleïn depolymerisirt.

Man hat eine grössere Zahl von **Homologen des Akroleïns** kennen gelernt, zu deren Gewinnung fast ausschliesslich die S. 396 u. 407 erwähnte Reaction — die Condensation der gesättigten Aldehyde — gedient hat. Unter der Einwirkung geeigneter Reagentien — z. B. beim Erhitzen mit Lösungen von Chlorzink, ameisensaurem oder essigsaurem Natrium, Seignettesalz, mit festem Kaliumcarbonat — treten zwei Molecüle des Aldehyds mit einander zusammen, indem ein Molecül Wasser abgespalten wird:

$$2\,C_nH_{2n}O - H_2O \quad = \quad C_{2n}H_{4n-2}O.$$

Die Condensationsprodukte erweisen sich als Homologe des Akroleïns durch ihr chemisches Verhalten. Denn einerseits giebt sich ihre Aldehydnatur in der Fähigkeit, Silberoxyd zu reduciren, in der Oxydirbarkeit zu einbasischen Säuren von gleicher Kohlenstoffzahl und in dem Verbindungsvermögen mit Natriumbisulfit zu erkennen; andererseits berechtigt der Umstand, dass sie 1 Mol. Halogen bezw. Halogenwasserstoff fixiren, zu der Annahme einer doppelten Kohlenstoffbindung in ihrem Molecül. Zur vollständigen Kenntniss ihrer Structur fehlt nun noch die Ermittelung der Verzweigung der Kohlenstoffkette und des Ortes der Doppelbindung.

Was zunächst das Condensationsprodukt des gewöhnlichen Aldehyds betrifft, so hat man die Wahl zwischen zwei Formeln, je nachdem man annimmt, dass das Sauerstoffatom des einen Aldehydmolecüls mit zwei Wasserstoffatomen des zweiten Molecüls als Wasser austritt:

$$CH_3 \cdot CH\,O + H_2\,CH \cdot CHO \quad = \quad H_2O + CH_3 \cdot CH : CH \cdot CHO$$

oder aus jedem der beiden Aldehydmolecüle je ein Wasserstoffatom entnimmt:

$$H\,CH_2 \cdot CH\,O + H\,CH_2 \cdot CHO \quad = \quad H_2O + CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CHO.$$

Nun liefert der in Frage stehende ungesättigte Aldehyd durch Oxydation an der Luft oder mit Silberoxyd feste Crotonsäure $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot OH$.

Die Reaction verläuft demnach im Sinne der ersten Annahme; das Condensationsprodukt besitzt die Constitution:

$$CH_3 \cdot CH:CH \cdot CHO,$$

man bezeichnet es daher als Crotonaldehyd. Man kann seine Entstehung auch derart interpretiren, dass man zunächst Zusammentritt von zwei Aldehydmolecülen zu Aldol (vgl. S. 395):

$$CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$$

und darauf Wasseraustritt:

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO - H_2O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CHO$$

annimmt. In der That erhält man aus Aldol durch Erhitzen auf 140° oder auch durch längere Einwirkung von verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur Crotonaldehyd.

Die Kenntniss der Constitution des Crotonaldehyds und damit die Aufklärung eines der einfachsten Condensationsvorgänge verdankt man Kekulé[1].

Nachdem sich an diesem Beispiel gezeigt hat, dass das Sauerstoffatom eines Aldehydmolecüls mit zwei Wasserstoffatomen eines zweiten austritt, wird man für das Condensationsprodukt des Propionaldehyds zwischen den Formeln:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CHO \text{ oder } CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C} \cdot CHO$$

zu wählen haben; im ersten Falle denkt man sich die entnommenen Wasserstoffatome aus der entständigen Methylgruppe, im zweiten Falle aus der mittelständigen CH_2-Gruppe austretend. Vor ähnliche Alternativen sieht man sich bei der Interpretation des Condensationsverlaufes der höheren Aldehyde gestellt.

Es scheint ein allgemeines Gesetz zu sein[2], dass stets diejenigen Wasserstoffatome bei der Condensation austreten, welche an dem der Aldehydgruppe benachbarten Kohlenstoffatom haften. Eine ganz analoge Gesetzmässigkeit hat sich ja auch für die Synthese ungesättigter Säuren nach der Perkin'schen Reaction ergeben (vgl. S. 489). Für die folgenden Beispiele ist die Condensation in diesem Sinne bewiesen.

Das eben erwähnte Produkt aus Propionaldehyd besitzt die zweite der obigen Formeln:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:\underset{\substack{|\\ CH_3}}{C} \cdot CHO,$$

ist demnach als Methyläthylakrolein zu bezeichnen. Denn bei der Reduction entsteht ein Capronaldehyd und ein Hexylalkohol, welche von den betreffenden normalen Verbindungen verschieden sind, für welche sich vielmehr die Constitutionsformeln

---

[1] Ann. **162**, 91 (1872).

[2] Vgl. Lieben u. Zeisel, Monatsh. **4**, 10 (1883).

$$\underset{\displaystyle CH_3}{CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{|}{CH}\cdot CHO} \quad \text{und} \quad \underset{\displaystyle CH_3}{CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{|}{CH}\cdot CH_2(OH)}$$

als zutreffend erweisen, da sie durch Oxydation in Methylpropylessigsäure

$$\underset{\displaystyle CH_3}{CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{|}{CH}\cdot CO\cdot OH}$$

(auch durch Spaltung von Methylpropylacetessigester erhältlich) übergehen. — Das gemischte Condensationsprodukt aus Acetaldehyd und Propionaldehyd erweist sich als Tiglinaldehyd (Dimethylakroleïn)

$$\underset{\displaystyle CH_3}{CH_3\cdot CH:\overset{|}{C}\cdot CHO},$$

da es durch Oxydation Tiglinsäure liefert. — Das Condensationsprodukt des Oenanthols ist als Pentyl-hexylakroleïn:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH \\ \quad CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \overset{|}{C}\cdot CHO \end{array}$$

aufzufassen; denn es wird bei der Oxydation in Capronsäure und Oenanthylsäure gespalten.

Die Tabelle Nr. 28 auf S. 528 giebt eine Zusammenstellung der durch Condensation von gesättigten Aldehyden erhaltenen ungesättigten Aldehyde $C_nH_{2n-2}O_2$.

Die Verbindungen stellen farblose Flüssigkeiten dar, welche schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt werden; die flüchtigeren unter ihnen besitzen einen durchdringenden Geruch.

Aehnlich wie beim Akroleïn bilden auch bei den Homologen die Aldehydgruppe und die doppelte Kohlenstoffbindung oft zugleich die Angriffspunkte für chemische Eingriffe. So erhält man z. B. durch Reduction des Crotonaldehyds $CH_3\cdot CH:CH\cdot CHO$ ein Gemisch von

Crotylalkohol $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2(OH)$,
Butyraldehyd $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$
und Butylalkohol $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$. —

Die Oxydation — auch mit nur gelinde wirkenden Mitteln ausgeführt — verwandelt immer nur einen Theil des Aldehyds in die entsprechende ungesättigte Säure; ein erheblicher Theil fällt der oxydirenden Wirkung auch an der Stelle der Doppelbildung anheim. So erhält man aus Methyläthylakroleïn neben Methyläthylakrylsäure noch eine Dioxycapronsäure, ferner durch Spaltung des Molecüls Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure und Methylpropylketon. — Schweflige Säure wird an beiden Stellen — zuerst aber an der Doppelbindung — angelagert; aus Methyläthylakroleïn $C_5H_9\cdot CHO$ entsteht durch Einwirkung von wässriger schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur Capronaldehydsulfonsäure

Tabelle Nr. 28.

Zusammensetzung	Name	Erhalten durch Condensation von	Siedepunkt	Spec. Gewicht
C_4H_6O	Crotonaldehyd[1—8]	Acetaldehyd	104—105°	—
C_5H_8O	Tiglinaldehyd[9—13]	Acet- mit Propionaldehyd	116°	0·871 (15°)
$C_6H_{10}O$	Methyläthylakroleïn[14—17]	Propionaldehyd	137°	0·858 (20°)
$C_8H_{14}O$	Aethylpropylakroleïn[18] .	Butyraldehyd	173°	—
"	—[19]	Isobutyraldehyd	149—151°	—
$C_{10}H_{18}O$	—[20—22]	Isovaleraldehyd	187—191°	0·851 (14°)
—	—	—	—	—
$C_{14}H_{26}O$	Pentylhexylakroleïn[23] . .	Oenanthol	277—279°	0·849 (15°)

Citate zu der Tabelle Nr. 28: [1] Lieben, Ann. Suppl. 1, 117 (1860). — [2] Kekulé, Ann. **162**, 93 (1872). — [3] Lieben u. Zeisel, Jb. **1881**, 595. — [4] Krämer u. Pinner, Ber. **3**, 75 (1870). — [5] Newbury, Compt. rend. **92**, 316 (1881). — [6] Combes, Compt. rend. **96**, 1862 (1883). — [7] Wurtz, Compt. rend. **88**, 1154 (1879); **97**, 1169 (1883). — [8] Zeisel, Monatsh. **7**, 359 (1886). — [9] Voelckel, Ann. **89**, 346 (1854). — [10] v. Gilm u. Hlasiwetz, Ann. **106**, 379 (1858). — [11] Herzig, Monatsh. **3**, 118 (1882). — [12] Lieben u. Zeisel, Monatsh. **7**, 53 (1886). — [13] Hayman, Monatsh. **9**, 1055 (1888). — [14] Lieben u. Zeisel, Monatsh. **4**, 10 (1883). — [15] Waage, ebenda, 725. — [16] Ludwig, Monatsh. **9**, 658 (1888). — [17] Salonina, Ber. **20c**, 700 (1887). — [18] Raupenstrauch, Monatsh. **8**, 108 (1887). — [19] Fossek, Monatsh. **2**, 614 (1881). — [20] Borodin, Ber. **2**, 552 (1869); **5**, 481 (1872). — [21] Gaess u. Hell, Ber. **8**, 369 (1875). — [22] Riban, Bull. **13**, 24 (1870); **18**, 62 (1872). — [23] W. H. Perkin (jun.), Ber. **15**, 2802 (1882); **16**, 210 (1883). Journ. Soc. **43**, 45 (1883).

$C_5H_{10}(SO_3H)\cdot CHO$, in der Wärme Oxyhexandisulfosäure $C_5H_{10}(SO_3H)\cdot CH\begin{cases}OH\\SO_3H\end{cases}$. Es ist daher leicht verständlich, dass man die ungesättigten Aldehyde aus ihren Natriumbisulfit-Verbindungen durch Einwirkung von Soda nicht wieder regeneriren kann.

Bemerkenswerth ist der Verlauf der Einwirkung des Chlors auf den Crotonaldehyd; in der Kälte und im Dunkeln erfolgt zunächst einfache Addition zu Dichlorbutyraldehyd $CH_3\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot CHO$; setzt man nun die Einwirkung ohne Kühlung fort, so wird das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe substituirt; es bildet sich das Chlorid der Dichlorbuttersäure $CH_3\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot COCl$.

Der Tiglinaldehyd hat sich identisch erwiesen mit einem Produkt, welches bei der Destillation des Guajakharzes entsteht und daher Guajol genannt wurde.

Bei der Condensation der gesättigten Aldehyde entstehen neben den Akroleïn-Homologen auch höhere Condensationsprodukte, welche wahrscheinlich noch weniger gesättigte Aldehyde darstellen. So hat man Anzeichen dafür, dass bei der Condensation des Acetaldehyds ein Aldehyd, $C_6H_8O (= 3C_2H_4O - 2H_2O)$ gebildet wird[1]. Aus den Condensationsprodukten des Oenanthols ist ein Aldehyd $C_{28}H_{50}O (= 4C_7H_{14}O - 3H_2O)$ isolirt worden[2]; derselbe stellt ein hellgelbes, sehr dickes Oel von unangenehmem

[1] Kekulé, Ann. **162**, 105 (1872).
[2] W. H. Perkin (jun.), Ber. **15**, 2805 (1882); **16**, 210 (1883).

Geruch dar, siedet unter 350 mm Druck bei 330—340° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 0·883. —

Einwerthige ungesättigte Aldehyde finden sich ferner unter den Campherarten der Fettreihe (vgl. S. 485).

Citronellaldehyd[1] $C_{10}H_{18}O$ ist ein Bestandtheil des Citronellaöls (aus Andropogon nardus) und anderer Oele. Er siedet bei 202—209°, ist rechtsdrehend, addirt leicht 1 Mol. Brom, verbindet sich mit Natriumbisulfit, wird von Natriumamalgam in Eisessiglösung zu Citronellalkohol $C_{10}H_{20}O$ reducirt, von Silberoxyd zu Citronellasäure $C_{10}H_{18}O_2$ oxydirt.

Geranial[2] (Citral) $C_{10}H_{16}O$ — das Oxydationsprodukt des Geraniols, welchem wahrscheinlich die Structur:

$$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CHO$$

zukommt (vgl. S. 486), — findet sich auch fertig gebildet in vielen ätherischen Oelen, so im Apfelsinenschalenöl und im Citronenöl. Es ist ein Oel, welches nach Apfelsinen und Citronen riecht, unter 12 mm Druck bei 110—112° ohne Zersetzung, unter 760 mm Druck bei 224—228° nicht ganz unzersetzt siedet, bei 15° das spec. Gew. 0·897 besitzt und optisch inactiv ist. Des interessanten Uebergangs in Cymol durch Wasserabspaltung ist schon gedacht (S. 486); diese Umwandlung wird am besten durch Erhitzen mit Kaliumhydrosulfat bewirkt.

B. Ungesättigte Ketone.

Es ist bereits S. 411 erwähnt worden, dass die Condensation der gesättigten Ketone ganz ähnlich verläuft, wie diejenige der Aldehyde, und demnach zur Bildung von ungesättigten Ketonen führt. Dieser Process ist nur an dem einfachsten Beispiel ausführlich untersucht; das Aceton liefert, wie schon S. 411 durch Gleichungen erläutert wurde, die beiden ungesättigten Ketone:

$$\underset{\text{Mesityloxyd}}{(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH_3} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Phoron.}}{(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)_2}$$

Man gewinnt diese Verbindungen am besten, indem man Aceton, mit Salzsäuregas unter Abkühlung gesättigt, einige Wochen stehen lässt; die darauf mit Wasser abgeschiedenen chlorhaltigen Produkte — Salzsäureverbindungen des Mesityloxyds und Phorons — werden nun durch Schütteln mit wässriger Natronlauge, durch Destillation im Wasserdampfstrom über Kreidestücken, endlich durch Behandlung mit alkoholischem Kali von Chlor befreit; das so erhaltene Gemenge von Mesityloxyd und Phoron kann durch Fractionirung leicht in seine Componenten zerlegt werden. — Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erleiden Mesityloxyd und Phoron wieder eine Rückwärtsspaltung unter Bildung von Aceton.

[1] Dodge, Ber. **23c**, 175 (1890). — Semmler, Ber. **24**, 208 (1891).
[2] Semmler, Ber. **23**, 2966 (1890); **24**, 201 (1891).

Mesityloxyd[1] $C_6H_{10}O$ ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 130° siedet, bei 23° das spec. Gew. 0·848 besitzt, in Wasser nicht löslich ist und stark nach Pfeffermünze riecht. Durch seine Ueberführbarkeit in ein Oxim $C_6H_{10}(:N\cdot OH)$ (nicht ohne Zersetzung destillirbares Oel) wird es als ein Keton charakterisirt; seine Additionsfähigkeit für 1 Mol. Brom und 1 Mol. Jodwasserstoff lässt die Gegenwart einer Doppelbindung in seinem Molecül erkennen. Bei der Einwirkung von Natriumbisulfit scheint lediglich die Doppelbindung in Reaction zu treten; denn aus dem entstehenden Additionsprodukt $C_6H_{11}O\cdot SO_3Na + H_2O$ wird weder durch Kochen mit Sodalösung noch durch verdünnte Schwefelsäure das Mesityloxyd regenerirt, wie zu erwarten wäre, wenn es die Gruppe $>C<^{OH}_{SO_3Na}$ enthielte; es ist daher wohl als Salz einer Isobutylmethylketon-Sulfonsäure $C_4H_8(SO_3H)\cdot CO.CH_3$ aufzufassen; von concentrirter Natronlauge wird es leicht unter Abscheidung von Mesityloxyd zersetzt. Der oben gegebenen Structurformel des Mesityloxyds gereicht zur Stütze sein Verhalten bei der Oxydation; man erhält bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat Essigsäure und Oxyisobuttersäure, wie jene Formel es voraussehen lässt; denn werden zunächst an der Doppelbindung zwei Hydroxylgruppen angelagert (vgl. S. 432, 445—446), so entsteht eine Verbindung:

$$(CH_3)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot \vdots CO\cdot CH_3,$$

welche durch Spaltung an der bezeichneten Stelle jene beiden wirklich nachgewiesenen Oxydationsprodukte liefern muss.

Phoron[2] $C_9H_{14}O$ erstarrt in der Kälte zu langen, spröden Krystallen von gelblichgrüner Farbe, schmilzt bei +28° zu einer gelben Flüssigkeit und siedet bei 190—191° (uncorr.); sein Geruch erinnert an Geranium, ist aber unangenehm. Es bildet ein Oxim $C_9H_{14}(:N\cdot OH)$, welches in weissen Tafeln krystallisirt, bei 48° schmilzt und bei 218° destillirt. Mit Brom tritt es zu einem krystallisirbaren Tetrabromid $C_9H_{14}Br_4O$ (Schmelzpunkt 88—89°), mit Jodwasserstoff zu einem Dihydrojodid $C_9H_{16}J_2O$ (Schmelzpunkt +13°), mit Natriumbisulfit sehr langsam zu der Verbindung $C_9H_{14}O.2NaHSO_3 + 2^1/_2H_2O$ zusammen. Diese Reactionen deuten die Gegenwart einer Carbonylgruppe und zweier Doppelbindungen in seinem Molecül an.

Bei der Condensation des Acetons unter anderen Bedingungen (Einwirkung von Kalk, Natrium u. a.) hat man Oele von der Zusammensetzung des Phorons erhalten, für welche indess ein etwas höherer Siedepunkt als für das mit Salzsäure erhältliche Phoron gefunden wurde. Diese in der Kälte flüssig bleibenden, von dem gewöhnlichen Phoron vielleicht verschiedenen Produkte werden als Isophoron[3] bezeichnet.

Ausser dem Mesityloxyd und Phoron entstehen durch Condensation des Acetons noch höher siedende Produkte[4]. Aus Rückständen von der Phorondarstellung wurde

---

[1] Kane, Pogg. **44**, 475 (1838). — Fittig, Ann. **110**, 34 (1858). — Baeyer, Ann. **140**, 297 (1866). — Claisen, Ann. **180**, 1 (1875). — Pawlow, Ann. **188**, 130, 138 (1876). — Pinner, Ber. **15**, 590 (1882); **16**, 1727 (1883). — Nägeli, Ber. **16**, 495 (1883). — Louise, Compt. rend. **95**, 602 (1882).

[2] Baeyer, Ann. **140**, 301 (1866). — Claisen, Ann. **180**, 1 (1875). — Heintz, Ann. **187**, 220 (1877). — Kasanzew, Ber. **8**, 435 (1875). — Jacobsen, Ber. **10**, 856 (1877). — Claisen u. Claparède, Ber. **14**, 352 (1881). — Pinner, Ber. **15**, 586 (1882). — Nägeli, Ber. **16**, 496 (1883). — Louise, Compt. rend. **95**, 602 (1882).

[3] Städeler, Ann. **111**, 279 (1859). — Fittig, Ann. **110**, 32 (1858); **112**, 311 (1859). — Kachler, Ann. **164**, 78 (1872). — K. E. Schulze, Ber. **15**, 64 (1882). — Pinner, Ber. **15**, 588 (1882). — Claisen, Ber. **22**, 1013 (1889).

[4] Weidmann u. Schweitzer, Pogg. **49**, 301 (1840); **50**, 265 (1840). — Löwig u. Weidmann, Pogg. **50**, 299 (1840).

eine flüssige Verbindung, das Xyliton[1] $C_{12}H_{18}O$ (= $4C_3H_6O-3H_2O$) vom Siedepunkt 251—252° isolirt. Hiermit identisch ist vielleicht das gleich zusammengesetzte Produkt[2], welches aus Mesityloxyd durch Einwirkung von Natriumäthylat in ätherischer Lösung entsteht ($2C_6H_{10}O-H_2O = C_{12}H_{18}O$), für welches indess der Siedepunkt 238—242° und das spec. Gew. 0·935 beobachtet ist.

Homologe des Mesityloxyds[3] entstehen als Nebenprodukte bei der Synthese von Ketonen oder tertiären Alkoholen aus Säurechloriden und Zinkmethyl (vgl. S. 146 und 385), indem sich in einem gewissen Stadium des Processes schon fertiges Keton neben unverändertem Zinkmethyl findet, und letzteres nun auf das Keton condensirend einwirkt. Bei der Reaction zwischen Propionylchlorid und Zinkmethyl z. B. erhält man das erste Condensationsprodukt des Methyläthylketons:

$$2C_4H_8O-H_2O = C_8H_{14}O.$$

In dieser Weise sind dargestellt worden die Verbindungen:

		Siedepunkt	Spec. Gew.
$C_8H_{14}O$	aus Propionylchlorid	167—168°	0·877
$C_{10}H_{18}O$	„ Isobutyrylchlorid	189—191°	0·870
$C_{12}H_{22}O$	„ Isovalerylchlorid	217—219°	0·864;

es sind dies farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von eigenthümlichem Geruch, welche sich mit Halogenwasserstoffen im Verhältniss von 1 Mol. auf 1 Mol. zu öligen Verbindungen (z. B. $C_8H_{15}JO$) vereinigen.

Fernere ungesättigte Ketone. Ein Keton C_5H_8O (Siedepunkt 129—131°) findet sich im rohen Holzgeist[4]. — Durch Spaltung von Allylacetessigester und Diallylacetessigester (vgl. S. 385—386) hat man Allylaceton und Diallylaceton erhalten. Allylaceton[5] $C_6H_{10}O = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (isomer mit Mesityloxyd) siedet bei 128—130° und besitzt bei 27° das spec. Gew. 0·834; sein Oxim $C_6H_{10}(:N\cdot OH)$ ist flüssig und siedet bei 187·5°. Diallylaceton[6] $C_9H_{14}O = (C_3H_5)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$ (isomer mit Phoron) siedet bei 174—175°.

---

[1] Pinner, Ber. **15**, 589 (1882). [2] Claisen u. Ehrhardt, Ber. **22**, 1013 (1889).

[3] Pawlow, Ann. **188**, 126 (1876).

[4] Claisen, Ber. **8**, 1257 (1875). — Pinner, Ber. **15**, 594 (1882).

[5] Zeidler, Ann. **187**, 35 (1877). — O. Hofmann, Ann. **201**, 80 (1878). — Nägeli, Ber. **16**, 496 (1883). — Henry, Compt. rend. **87**, 171 (1878).

[6] C. Wolff, Ann. **201**, 48 (1876).

C. Die mehrwerthigen Verbindungen.

Achtzehntes Kapitel.

Eintheilung und Nomenclatur der mehrwerthigen Verbindungen.

Für die Besprechung der Verbindungen der Fettreihe gingen wir von den Grenzkohlenwasserstoffen aus und betrachteten zunächst solche Verbindungen, welche man von diesen gesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten kann, indem man sich ein Wasserstoffatom ihres Moleculs entfernt und die dadurch entstehenden einwerthigen Radicale (Alkylreste) in Bindung mit anderen Atomen bezw. Atomgruppen tretend denkt.

Wir gingen dann zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffreihen über und lernten wieder deren einwerthige Derivate kennen.

Auf diese Weise haben wir uns ein Bild von den wichtigsten Typen der aliphatischen Verbindungen verschafft. Aber es lässt sich voraussehen, dass eine weit grössere Zahl von Verbindungen sich von den Kohlenwasserstoffen durch Substitution mehrerer Wasserstoffatome ableiten wird.

Zu den Monohalogen-Derivaten der Kohlenwasserstoffe z. B. werden Dihalogen-, Trihalogen-Derivate etc. treten:

$$CH_2Cl_2 \qquad C_2H_4Br_2 \qquad C_3Cl_8.$$

Durch Eintritt mehrerer Hydroxylgruppen in je ein Kohlenwasserstoffmolecül werden mehrwerthige Alkohole:

$$C_2H_4(OH)_2 \qquad C_3H_5(OH)_3 \qquad C_4H_6(OH)_4,$$

durch Eintritt mehrerer Carboxylgruppen mehrwerthige Säuren:

$$CH_2(CO_2H)_2 \qquad C_2H_3(CO_2H)_3 \qquad C_2H_2(CO_2H)_4$$

entstehen. An die einwerthigen Aldehyde und Ketone werden sich solche Verbindungen schliessen, deren Molecül die Aldehydgruppe —CHO bezw. die Carbonylgruppe —CO— an mehreren Stellen aufweist.

Die Atome bezw. Radicale, welche mehrere Wasserstoffatome eines und desselben Kohlenwasserstoffmolecüls vertreten, brauchen ferner nicht gleichartig zu sein. Wir können uns Halogenatome und Hydroxylgruppen gleichzeitig als Substituenten denken:

$$C_2H_4Cl(OH) \qquad C_3H_5Cl_2(OH) \qquad C_6H_8Cl_2(OH)_4;$$

Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen werden sich neben einander in einem Molecül befinden können:

$$CH_2(OH)(CO_2H) \quad CH(OH)(CO_2H)_2 \quad C_2H_2(OH)_2(CO_2H)_2;$$

Carbonylgruppen und Carboxylgruppen werden als Bestandtheile eines und desselben Molecüls auftreten:

$$CH_2\begin{matrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO \cdot CH_3 \end{matrix} \qquad CH_2\begin{matrix} \diagup CO \cdot CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{matrix} .$$

Die Molecüle solcher Verbindungen enthalten verschiedenartige Gruppen, deren jede ein charakteristisches Verhalten bedingt. Wir kommen so zu Verbindungen, welche in sich die typischen Eigenschaften mehrerer Körperklassen vereinigen: Alkoholsäuren, Amidosäuren, Ketonsäuren, Aldehydalkohole, Ketonalkohole etc.

Diesen mehrwerthigen Verbindungen müssen wir uns nun zuwenden und wollen sie in der folgenden Reihenfolge kennen lernen:

1. Mehrwerthige Halogenverbindungen.
2. Mehrwerthige Alkohole und ihnen entsprechende Schwefelverbindungen.
3. Verbindungen, welche Halogenatome und Hydroxylgruppen zugleich enthalten.
4. Mehrwerthige Nitro- und Amidoverbindungen. — Verbindungen, welche neben Nitro- bezw. Amidogruppen Halogenatome oder Hydroxylgruppen enthalten.
5. Mehrwerthige Carbonsäuren.
6. Halogenderivate der Carbonsäuren.
7. Hydroxylderivate der Carbonsäuren: Alkoholsäuren oder Oxysäuren.
8. Nitro-, Amido- und Diazoderivate der Carbonsäuren.
9. Mehrwerthige Aldehyde und Ketone.
10. Halogenderivate der Ketone.
11. Aldehydalkohole und Ketonalkohole (Zuckerarten und andere Kohlenhydrate).
12. Amidoderivate der Aldehyde und Ketone.
13. Aldehydsäuren und Ketonsäuren.

Der speciellen Besprechung dieser Verbindungsgruppen seien einige allgemeinere Bemerkungen über die Nomenclatur der mehrwerthigen Radicale und Verbindungen vorausgeschickt.

Wir charakterisirten die einwerthigen Radicale C_nH_{2n+1}-, welche aus den Grenzkohlenwasserstoffen durch Fortnahme eines Wasserstoffatoms entstehend gedacht werden, durch die Endung „yl“. Für die zweiwerthigen Radicale $C_nH_{2n}<$ benutzen wir nun die Endung „ylen“ oder „yliden“:

$C_2H_4<$ Aethylen oder Aethyliden,
$C_3H_6<$ Propylen „ Propyliden

unter Beachtung der folgenden Unterscheidung. Die Endung „ylen“ bezeichnet meist solche Radicale, deren freie Valenzen zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen angehören:

$$\begin{array}{l} CH_2- \\ | \\ CH_2- \end{array} \text{ Aethylen,} \qquad \begin{array}{l} CH_2- \\ | \\ CH- \\ | \\ CH_3 \end{array} \text{ Propylen;}$$

die Endung „yliden“ dagegen bleibt solchen Radicalen vorbehalten, deren freie Valenzen von einem und demselben Kohlenstoffatom — und zwar von einem endständigen — ausgehen:

$$\begin{array}{l} CH< \\ | \\ CH_3 \end{array} \text{ Aethyliden,} \qquad \begin{array}{l} CH< \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \text{ Propyliden.}$$

Es sind dies also die Radicale, durch deren Vereinigung mit einem Sauerstoffatom die Aldehyde zu Stande kommen.

Diejenigen zweiwerthigen Radicale, welche aus den normalen Grenzkohlenwasserstoffen durch Entfernung je eines Wasserstoffatoms der beiden entständigen Methylgruppen hervorgehen, welche demnach aus einer Kette von Methylengruppen $-CH_2-$ bestehen, bezeichnet man durch Angabe der Anzahl dieser Gruppen:

$$CH_2\!\begin{array}{l} \diagup CH_2- \\ \diagdown CH_2- \end{array} \text{ Trimethylen,} \qquad \begin{array}{l} CH_2-CH_2- \\ | \\ CH_2-CH_2- \end{array} \text{ Tetramethylen.}$$

Nach diesen Bemerkungen werden Namen, wie:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{array} \text{ Aethylenalkohol,} \qquad \begin{array}{l} CHBr_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \text{ Aethylidenbromid,}$$

$$CH_2\!\begin{array}{l} \diagup CH_2-CN \\ \diagdown CH_2-CN \end{array} \text{ Trimethylencyanid}$$

ohne Weiteres verständlich sein.

Für die dreiwerthigen Radicale $C_nH_{2n-1}\!<\!\!-$ benutzt man die Endung „enyl“:

$CH\!<\!\!-$ Methenyl, $C_2H_3\!<\!\!-$ Aethenyl, $C_3H_5\!<\!\!-$ Propenyl.

Die dreiwerthigen Radicale werden leider zuweilen auch durch die Endung „in“ bezeichnet; es kann dies nur zu Missverständnissen führen, da in Uebereinstimmung mit der Nomenclatur der Kohlenwasserstoffe (vgl. S. 97 Anm. u. S. 458) die Endung „in“ den vierwerthigen Radicalen C_nH_{2n-2} gebührt; die sechswerthigen Radicale C_nH_{2n-4} können durch die Endung „on“, die achtwerthigen C_nH_{2n-6} durch „un“ charakterisirt werden. Doch bildet man für die höherwerthigen Verbindungen besser Namen, welche auf ihre Ableitung durch Substitution der Kohlenwasserstoffe gegründet werden, z. B.:

$C_3H_5Br_3$ Tribrompropan, $C_2H_3(CO_2H)_3$ Aethantricarbonsäure.

Um bei mehrwerthigen Verbindungen die Stellung der einzelnen Gruppen zu einander in ihrem Namen wiederzugeben, benutzt man häufig das folgende Princip. Man bezeichnet die einzelnen Kohlenstoffatome des Kohlenstoffskeletts mit den kleinen griechischen Buchstaben, so zwar, dass dasjenige Kohlenstoffatom, welches der endständigen, das charakteristische Verhalten bedingenden Gruppe — sei dies nun eine Carboxylgruppe —CO·OH, oder eine Aldehydgruppe —CHO oder eine Alkoholgruppe $—CH_2(OH)$ etc. — benachbart ist, mit dem Buchstaben α bezeichnet wird, das nächste mit β u. s. w., z. B.:

$$\underset{\gamma}{CH_3}\cdot\underset{\beta}{CH_2}\cdot\underset{\alpha}{CH_2}\cdot CO_2H.$$

So ergeben sich Benennungen, wie:

$CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$ β-Chlorpropylalkohol,
$CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ γ-Oxybuttersäure,
$CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CHO$ α,β-Trichlorbutyraldehyd etc.

Die endständigen Kohlenstoffatome in Kohlenwasserstoffen charakterisirt man nach BAEYER[1] durch den Buchstaben ω und gelangt so zu Namen, wie:

$CH_2Cl\cdot CH_2Cl$ $\omega\omega'$ Dichloräthan,
$CH_3\cdot CHCl_2$ ω Dichloräthan,
$CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ $\omega\alpha\omega'$ Tribrompropan.

Neunzehntes Kapitel.

Mehrwerthige Halogenderivate.

I. Mehrwerthige Halogenderivate des Methans.

Die Polyhalogenderivate des Methans nehmen schon durch ihre einfache Constitution eine Sonderstellung ein; auch werden sie meist in eigenthümlichen Reactionen gewonnen, welche für die Bildung von Polyhalogenderivaten der Homologen nicht in Anwendung kommen. Es empfiehlt sich daher, sie gesondert für sich zu besprechen; die Tabelle Nr. 29 auf S. 536 giebt eine Uebersicht über die hierher gehörenden Verbindungen.

Dihalogenverbindungen CH_2X_2, Halogenverbindungen des Radicals Methylen. Methylenchlorid CH_2Cl_2 und Methylenbromid CH_2Br_2 entstehen durch weitere Chlorirung bezw. Bromirung der Monohalogenverbindungen (Methylchlorid, Methylbromid):

$$CH_3Cl + Cl_2 = CH_2Cl_2 + HCl.$$

Andererseits kann man zur Gewinnung der Methylenhalogenide von den Trihalogenderivaten ausgehen und in letzteren ein Halogenatom durch

---

[1] Ber. 17, 961 (1884).

Tabelle Nr. 29.

	Name	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spec. Gewicht
CH_2X_2	Methylenchlorid[1—8.11.56]	CH_2Cl_2	—	+40°	1·337(15°)
	„ bromid[9—11]	CH_2Br_2	—	98·5°	2·498(15°)
	„ jodid[2.6.12—14.38]	CH_2J_2	+4°	180° (unter Zersetzung)	3·292(18°)
	„ chlorobromid[15]	CH_2ClBr	—	68—69°	1·991(19°)
	„ chlorojodid[16]	CH_2ClJ	—	109°	2·447(11°)
	„ bromojodid[15]	CH_2BrJ	—	139°	2·926(17°)
CHX_3	Chloroform[5.6.11.17—22.24.46.56]	$CHCl_3$	−70°	61°	1·498(15°)
	Bromoform[5.11.22—30]	$CHBr_3$	+7·8°	151°	2·904(15°)
	Jodoform[20.22.24.29—39]	CHJ_3	119°	—	—
	Dichlorbrommethan[40.41.55]	$CHCl_2Br$	—	89°	1·925(15°)
	Chlordibrommethan[40.42]	$CHClBr_2$	—	123—125°	2·445(15°)
	Dichlorjodmethan[8.43.44]	$CHCl_2J$	—	131°	2·454 (0°)
CX_4	Tetrachlormethan[1.5.6.18.22.45—47.56]	CCl_4	−24·7°	76°	1·593(20°)
	Tetrabrommethan[22.48—50]	CBr_4	+92°	189°	—
	Trichlorbrommethan[5.6.51—54]	CCl_3Br	—	104°	2·055 (0°)
	Dichlordibrommethan[55]	CCl_2Br_2	+38°	150°	—
	Dichlordijodmethan[8]	CCl_2J_2	+85°	—	—

Citate zu der Tabelle Nr. 29: [1] Regnault, Ann. **33**, 328 (1840). Jb. **1863**, 67, 74. — [2] Butlerow, Ann. **111**, 242 (1859); **120**, 356 (1861). Ztschr. Chem. **1869**, 276. Ann. ch. [3] **53**, 313 (1858). — [3] Perkin, Ztschr. Chem. **1868**, 714. — [4] Greene, Compt. rend. **89**, 1077 (1879). — [5] Thorpe, Journ. Soc. **37**, 195 (1880). — [6] Forcrand, Ann. ch. [5] **28**, 12 ff. (1883). — [7] André, Compt. rend. **102**, 1474 (1886). — [8] Höland, Ann. **240**, 225 (1887). — [9] Steiner, Ber. **7**, 507 (1874). — [10] Henry, Ann. ch. [5] **30**, 266 (1883). — [11] Perkin, Journ. Soc. **45**, 519, 527, 530, 533 (1884). — [12] A. W. Hofmann, Ann. **115**, 267 (1860). — [13] Lieben, Ztschr. Chem. **1868**, 713. — [14] Baeyer, Ber. **5**, 1094 (1872). — [15] Henry, Compt. rend. **101**, 599 (1885). — [16] Sakurai, Journ. Soc. **41**, 362 (1882); **47**, 198 (1885). — [17] Berthelot, Bull. **29**, 3 (1877). — [18] Schiff, Ann. **220**, 95 (1883). — [19] Chancel u. Parmentier, Compt. rend. **100**, 27, 774 (1885). — [20] Dumas, Ann. ch. [2] **56**, 115 (1834). — [21] Loir, Compt. rend. **34**, 548 (1852). — [22] Vgl. ferner die Citate auf S. 537—541. — [23] Löwig, Ann. **3**, 295 (1832). — [24] Dumas, Ann. **16**, 165 (1835). — [25] Cahours, Ann. **64**, 351 (1848). — [26] Steudel, Pogg. (N. F.) **16**, 373 (1882). — [27] E. Schmidt, Ber. **10**, 193 (1877). — [28] Long, Ann. **194**, 23 (1878). — [29] Gustavson, Jb. **1886**, 588. — [30] Günther, Ber. **20c**, 547 (1887). — [31] Bouchardat, Ann. **22**, 225 (1837). — [32] Rammelsberg, Kokscharow, Jb. **1857**, 431. — [33] Butlerow, Ann. **114**, 204 (1860). — [34] Cazeneuve, Compt. rend. **97**, 1371 (1883); **98**, 369 (1884). — [35] Lustgarten, Monatsh. **3**, 715 (1882). — [36] Gorboff u. Kessler, Ber. **17c**, 67 (1884). — [37] Cotton, Bull. **43**, 423 (1885). — [38] Mulder, Rec. trav. chim. **7**, 310 (1888). — [39] Brüning, Ann. **104**, 187 (1857). — [40] Jacobsen u. Neumeister, Ber. **15**, 601 (1882). — [41] Zincke u. Kegel, Ber. **23**, 237 (1890). — [42] Levy u. Jedlicka, Ber. **20**, 2319 (1887). — [43] Schlagdenhaufen, Jb. **1856**, 576. — [44] Borodin, Ann. **126**, 239 (1863). — [45] Dumas, Ann. **33**, 187 (1840). — [46] Hagen, Bull. **10**, 355 (1868). — [47] Gustavson, Ztschr. Chem. **1871**, 615. — [48] Schäffer, Ber. **4**, 369 (1871). — [49] Hamilton, Journ. Soc. **39**, 48 (1881). — [50] Wahl, Ber. **11**, 2237 (1878). — [51] Loew, Ztschr. Chem. **1869**, 624. — [52] Paternò,

Jb. **1871**, 259. — [53] FRIEDEL u. SILVA, Bull. **17**, 538 (1872). — [54] VAN'T HOFF, Ber. **10**, 678 (1877). — [55] ARNHOLD, Ann. **240**, 207 (1887). — [56] GARTENMEISTER, Ztschr. f. physik. Chem. **6**, 529 (1890).

Wasserstoff ersetzen; dieser Weg bildet die gewöhnliche Darstellungsmethode für Methylenchlorid und Methylenjodid. Um Methylenchlorid zu erhalten, reducirt man Chloroform $CHCl_3$ in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure, zur Gewinnung von Methylenjodid reducirt man Jodoform CHJ_3 mit Jodwasserstoff und Phosphor:

$$CHJ_3 + HJ = CH_2J_2 + J_2.$$

Aus Methylenjodid kann man das entsprechende Chlorid und Bromid durch Einwirkung von Chlor bezw. Brom erhalten:

$$CH_2J_2 + 2Br_2 = CH_2Br_2 + 2BrJ;$$

unterwirft man es der Einwirkung von Chlorjod oder Bromjod, so entstehen gemischte Halogenverbindungen:

$$CH_2J_2 + JCl = CH_2ClJ + J_2.$$

Die Methylenhalogenide stellen Flüssigkeiten dar, welche in Wasser unlöslich sind und süsslichen Geruch besitzen. Ihre Halogenatome sind leicht austauschbar, z. B. in den Reactionen:

$$CH_2J_2 + 2AgO\cdot CO\cdot CH_3 = 2AgJ + CH_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2,$$
$$CH_2Cl_2 + 2NaO\cdot C_2H_5 = 2NaCl + CH_2(O\cdot C_2H_5)_2.$$

Methylenchlorid ist zur Benutzung als Anästheticum empfohlen worden [1], hat sich indess kaum Eingang in die ärztliche Praxis verschafft. — Methylenjodid ist durch sein ausserordentlich hohes specifisches Gewicht (vgl. die Tabelle Nr. 29 auf S. 536), das durch seinen hohen Jodgehalt (94·9 %) bedingt wird, interessant; es ist wohl von allen bekannten organischen Flüssigkeiten die schwerste; hierdurch wird es als Medium zur Trennung von Gesteinsbestandtheilen für mineralogische Untersuchungen [2] und — im Gemisch mit wechselnden Mengen Benzol — zur specifischen Gewichtsbestimmung von Salzen (nach der Schwebemethode [3]) benutzbar.

Die **Trihalogenderivate CHX_3** (Halogenverbindungen des Radicals Methenyl) sind bedeutend wichtiger; zwei derselben — das Chloroform $CHCl_3$ und das Jodoform CHJ_3 — gehören bekanntlich zu den meistgebrauchten Arzneimitteln, das Chloroform findet überdies als Lösungsmittel manche gewerbliche Anwendung; ihre Gewinnung wird daher seit Jahren fabrikmässig betrieben.

Chloroform $CHCl_3$ (Trichlormethan, Methenylchlorid) wurde 1831 gleichzeitig von LIEBIG [4] und SOUBEIRAN [5] entdeckt. Zu seiner technischen Darstellung [6] benutzt man meist die Einwirkung von

[1] EICHHOLZ u. GEUTHER, Pharmac. Centralhalle **28**, 431 (1887).
[2] BRAUNS, Jb. **1886**, 2220.
[3] RETGERS, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 289 (1889).
[4] Ann. **1**, 198. [5] Ann. ch. [2] **48**, 131.
[6] Vgl. Jahresbericht f. chem. Technologie **1886**, 427.

Chlorkalk auf verdünnten Alkohol; das in geeigneten Verhältnissen hergestellte Gemisch wird durch Wasserdampf auf etwa 45° angewärmt; es erwärmt sich dann weiter durch die Reaction selbst und geräth in's Sieden; zuweilen verläuft die Reaction sehr stürmisch, so dass der Blaseninhalt übersteigt, oder selbst Explosionen eintreten; man erhält ein Destillat, das sich in zwei Schichten trennt. Die schwerere Schicht, das Rohchloroform, wird von der darüber stehenden wässrigen Schicht getrennt, mit Wasser gewaschen, dann mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, wodurch andere Halogenverbindungen — gechlorte Aethane — zerstört werden sollen. Das so behandelte Chloroform wird dann schliesslich durch Rectificiren gereinigt. — Gegenwärtig benutzt man statt des Alkohols vielfach Aceton[1], welches in ähnlicher Weise der Einwirkung des Chlorkalks unterworfen wird.

Die Bildung des Chloroforms aus Alkohol[2] hat man wahrscheinlich durch folgende Reactionen zu erklären. Der Chlorkalk wirkt theils als oxydirendes, theils als chlorirendes Mittel, indem er zunächst den Alkohol in Aldehyd:

$$2CH_3\cdot CH_2\cdot OH + Ca(ClO)_2 = 2CH_3\cdot CHO + CaCl_2 + 2H_2O,$$

dann den Aldehyd in Trichloraldehyd (Chloral) überführt:

$$2CH_3\cdot CHO + 3Ca(ClO)_2 = 2CCl_3\cdot CHO + 3Ca(OH)_2;$$

letzterer befindet sich nun in Gegenwart von Calciumhydroxyd und zerfällt daher — wie stets in Gegenwart von Alkalien — in Chloroform und Ameisensäure:

$$2CCl_3\cdot CHO + Ca(OH)_2 = 2CHCl_3 + Ca(O\cdot CHO)_2.$$

(In ähnlicher Weise kann man zur Erklärung der Chloroformbildung aus Aceton zunächst Entstehung von Trichloraceton $CCl_3\cdot CO\cdot CH_3$ und dann Spaltung desselben in Chloroform und Essigsäure annehmen.)

Der Zerfall des Chlorals in Gegenwart von Alkalien:

$$CCl_3\cdot CHO + H\cdot OH = CHCl_3 + CHO\cdot OH,$$

welcher als letzte Phase der eben besprochenen Reaction angesehen wird, wird auch für sich zur Gewinnung des Chloroforms benutzt. Das Chloroform aus Chloral ist — frisch bereitet — reiner als das gewöhnliche Chloroform, aber auch erheblich theurer.

In Frankreich soll Chloroform durch weiteres Chloriren von Chlormethyl (vgl. S. 187) gewonnen werden[3].

Das Chloroform ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm süsslichem Geruch (Constanten s. in der Tabelle Nr. 29 auf S. 536). In Wasser ist es nur sehr wenig löslich; 1 Liter der gesättigten Lösung enthält bei mittleren Temperaturen etwa 7 g Chloroform. Das Chloro-

[1] Vgl. Orndorff u. Hessel, Chem. Industrie **14**, 115 (1891).

[2] Béchamp, Ann. ch. [5] **28**, 347 (1881).

[3] Lunge, Schweiz. Ber. über die Klasse 45 der Pariser Weltausstellung 1889 (Zürich 1890), p. 42.

form ist nicht brennbar; bringt man einige Tropfen am Glasstab in die nichtleuchtende Gasflamme, so wird letztere leuchtend und grün gesäumt, es treten Salzsäuredämpfe auf, aber nach dem Zurückziehen aus der Flamme brennt das Chloroform nicht weiter. — Sein Dampf bewirkt beim Einathmen Bewusstlosigkeit und Gefühllosigkeit; man benutzt diese Eigenschaft heute bekanntlich allgemein für chirurgische Operationen. SIMPSON[1] verwendete zuerst 1848 das Chloroform als Anästheticum und schuf dadurch jene Operationsmethode, die seither zahllosen Menschen Segen gebracht hat.

Das reine Chloroform ist nicht sehr haltbar; unter der Einwirkung von Luft und Licht erleidet es eine allmähliche Zersetzung, durch welche sich neben freiem Chlor und Salzsäure auch das sehr scharf riechende Phosgen $COCl_2$ zu bilden scheint. Aus diesem Grunde verwendet man für officinelle Zwecke nicht ein ganz reines Chloroform, sondern ein Präparat, das einen geringen Alkoholgehalt (bis zu 1 $^0/_0$) besitzt; durch den Alkoholgehalt wird die Haltbarkeit erhöht.

Die Chloratome des Chloroforms sind sehr reactionsfähig. In manchen Fällen gelingt es, sie gegen drei einwerthige Gruppen auszutauschen, z. B.:

$$CHCl_3 + 3\,NaO\cdot C_2H_5 = CH(O\cdot C_2H_5)_3 + 3\,NaCl \text{ (vgl. S. 363)},$$
$$CHCl_3 + 3\,C_6H_6 = CH(C_6H_5)_3 + 3\,HCl \text{ (in Gegenwart von } AlCl_3\text{)}.$$

Auch bei der Einwirkung der Alkalien, welche zur Bildung von Ameisensäure führt, kann man wohl zunächst Austausch gegen drei Hydroxylgruppen annehmen:

$$CHCl_3 + 3\,H\cdot OH = 3\,HCl + \underbrace{CH(OH)_3}_{CHO\cdot OH + H_2O};$$

diese Ueberführung in Ameisensäure erfolgt sehr leicht beim Erhitzen des Chloroforms mit alkoholischem Kali (daneben bildet sich auch Kohlenoxyd[2]); auf die Bildung von ameisensaurem Alkali ist es auch zurückzuführen, dass Chloroform aus FEHLING'scher Lösung beim Erwärmen Kupferoxydul abscheidet[3]. — Beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak[4] auf 200—225° wird Chloroform ebenfalls in Ameisensäure unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenoxyd verwandelt[5]; dagegen entsteht beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak — rasch namentlich in Gegenwart von etwas Kali[6] — Blausäure, bezw. deren Salze:

$$CH\,Cl_3 + H_3N + 3\,K\cdot OH = CHN + 3\,KCl + 3\,H_2O.$$

Beim Erwärmen von Chloroform mit primären Aminen in Gegenwart von alkoholischem Kali bilden sich die Isonitrile R·NC (vgl. S. 251); das Auftreten des durchdringenden, widerwärtigen Isonitrilgeruchs kann

[1] Ann. **65**, 121. [2] GEUTHER, Ann. **123**, 121 (1862).
[3] BAUDRIMONT, Ztschr. Chem. **1869**, 728. [4] HEINTZ, Pogg. **98**, 266 (1856).
[5] ANDRÉ, Compt. rend. **102**, 553 (1886).
[6] A. W. HOFMANN, Ann. **144**, 116 (1867).

zur Identificirung des Chloroforms und zur Prüfung auf Chloroform benutzt werden. Diese Isonitril-Reaction ist äusserst empfindlich; als das am bequemsten zugängliche primäre Amin verwendet man bei ihrer Anstellung Anilin $C_6H_5 \cdot NH_2$, welches mit der auf Chloroform zu prüfenden Flüssigkeit und alkoholischem Kali gemischt wird, worauf nach gelindem Erwärmen bei Gegenwart von Chloroform sich der charakteristische Geruch entwickelt (Tetrachlormethan giebt die Reaction ebenfalls[1]).

Das einzige Wasserstoffatom des Chloroforms kann in manchen Reactionen substituirt werden, so durch Chlor und Brom unter Bildung von Tetrahalogenverbindungen des Methans; bei längerem Erhitzen mit rother rauchender Salpetersäure[2] liefert Chloroform geringe Mengen von Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$.

Durch Oxydation mit einer Mischung von Kaliumbichromat und concentrirter Schwefelsäure[3] liefert Chloroform Phosgen $COCl_2$ in reichlicher Menge.

Bromoform $CHBr_3$ ist eine dem Chloroform sehr ähnliche Flüssigkeit (Constanten s. in der Tab. Nr. 29 auf S. 536). Man gewinnt es durch Einwirkung von Bromkalk auf Alkohol, von Brom in alkalischer Lösung auf Aceton, oder durch Spaltung von Bromal mit Alkalien. Es ist ferner nicht selten als Verunreinigung im käuflichen Brom enthalten[4]. Man hat es als Mittel gegen Keuchhusten empfohlen[5].

Jodoform CHJ_3 ist 1822 von Sérullas[6] entdeckt. Es entsteht aus einer ganzen Anzahl von Verbindungen der Fettreihe (Aethylalkohol, Aceton, Aldehyd etc.) unter der Einwirkung von Jod in Gegenwart von Alkalien[7]; hierauf beruht die Jodoformreaction zum Nachweis des Aethylalkohols (vgl. S. 159) und die quantitative Bestimmung des Acetons im rohen Holzgeist (vgl. S. 170). — Zur Darstellung des Jodoforms[8] giebt man Jod allmählich zu einer gelinde erwärmten Lösung von Soda bezw. Pottasche in verdünntem Alkohol; das abgeschiedene Jodoform wird von der Mutterlauge, in welcher eine erhebliche Jodmenge in Form von Alkalijodid und Alkalijodat zurückbleibt, durch Filtration getrennt. Man kann diese Jodmenge in der Weise nutzbar machen, dass man nach Zusatz von neuen Mengen Soda und Alkohol das Jod durch einen langsamen Chlorstrom in Freiheit setzt, wodurch eine neue Abscheidung von Jodoform erzielt wird; zweckmässig ist es, die Fabrikation von Jodoform mit der Gewinnung von Jodkalium zu vereinigen und die Mutterlaugen auf letzteres Präparat zu verarbeiten. — Gegenwärtig beginnt man, wie für die Chloroformdarstellung, auch für die Jodoformfabrikation den Alkohol als Ausgangsmaterial durch das Aceton zu ersetzen[9]; man

[1] Krafft u. Merz, Ber. **8**, 1298 (1875). [2] Mills, Ann. **160**, 117 (1871).
[3] Emmerling u. Lengyel, Ann. Suppl. **7**, 101 (1869).
[4] Vgl. Hermann, Ann. **95**, 211 (1855).
[5] Stepp, Pharmac. Centralhalle **31**, 111 (1890).
[6] Ann. ch. [2] **20**, 165; **22**, 172 (1823); **25**, 311 (1824).
[7] Lieben, Ann. Suppl. **7**, 218, 377 (1870). [8] Vgl. Rother, Jb. **1874**, 317.
[9] Vgl. Suilliot u. Raynaud, Bull. [3] **1**, 3 (1889).

fügt z. B. zu einer alkalisch gemachten Lösung von Jodkalium und Aceton in Wasser allmählich eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, wodurch sofort die Jodoformbildung eintritt:

$$KJ + NaClO = KCl + NaJO,$$
$$C_3H_6O + 3NaJO = CHJ_3 + CH_3\cdot CO\cdot ONa + 2NaOH.$$

— Erhebliche Mengen von Jodoform werden auf elektrolytischem Wege gewonnen[1], indem man eine mit Alkohol bezw. Aceton versetzte wässrige Lösung von Jodkalium unter Einleiten von Kohlensäure durch den elektrischen Strom zerlegt; das so gewonnene Präparat kommt als Jodoformium absolutum in den Handel und wird besonders geschätzt. — Die Bildung des Jodoforms aus Alkohol und Aceton hat man wohl durch ähnliche Reactionen, wie die Chloroformbildung, d. h. durch intermediäre Entstehung von Jodal $CJ_3\cdot CHO$ bew. Trijodaceton $CJ_3\cdot CO\cdot CH_3$ zu erklären (vgl. S. 538).

Das Jodoform krystallisirt in citronengelben Täfelchen, besitzt einen durchdringenden, safranartigen, süsslichen Geruch und ist in Wasser kaum, in Alkohol mässig, in Aether sehr leicht löslich. Es verdampft merklich schon bei gewöhnlicher Temperatur, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, kann aber für sich nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Es findet bekanntlich als Desinficiens in der Wundbehandlung ausgebreitete Verwendung; zwar ist nachgewiesen, dass Jodoform an sich auf Bacterien keinen Einfluss ausübt; aber seine Wirksamkeit beginnt, wenn es in eine Zersetzung geräth[2], welche durch die fermentative Wirkung der Wundsecrete unter Mitwirkung der Körperwärme hervorgerufen wird. Im trockenen Zustand sowohl wie in Lösung erleidet es am Lichte ziemlich rasche Zersetzung[3].

Gemischte Trihalogenderivate des Methans (vgl. Tabelle Nr. 29 auf S. 536) sind in verschiedenen Reactionen erhalten worden, z. B.:

$$CBrCl_2\cdot CHO + KOH = CBrCl_2H + CHO\cdot OK;$$
$$CHJ_3 + HgCl_2 = CHJCl_2 + HgJ_2;$$
$$CH_2Cl_2 + JBr = CHJCl_2 + HBr.$$

Fluoroform[4] $CHFl_3$, gewinnbar durch Umsetzung zwischen Jodoform und Fluorsilber, ist ein farbloses Gas von chloroformähnlichem Geruch, das in Wasser wenig löslich ist und sich unter einem Druck von 40 Atm. bei 20° verflüssigt.

Tetrahalogen-Derivate CX_4 (vgl. d. Tab. Nr. 29 auf S. 536). Tetrachlormethan CCl_4 (Perchlormethan, Tetrachlorkohlenstoff) und Tetrabrommethan CBr_4 werden gewonnen, indem man im Chloroform bezw. Bromoform das letzte Wasserstoffatom durch Halogen ersetzt[5], oder zweckmässiger, indem man Schwefelkohlenstoff der erschöpfenden

---

[1] Vgl. Chem. Fabr. auf Actien, Ber. **17c**, 624 (1884).

[2] Vgl. DE RUYTER, Verhdlgn. d. dtsch. Gesellsch. f. Chirurgie **1887**, 124.

[3] Vgl. DACCOMO, Jb. **1885**, 348; **1886**, 316.

[4] MESLANS, Compt. rend. **110**, 717 (1890).

[5] Vgl. FRIEDEL u. SILVA, Bull. **17**, 537 (1872). — HABERMANN, Ann. **167**, 174 (1873).

Einwirkung von Chlor[1] bezw. Brom[2] unterwirft, wobei man die Wirkung der Halogene durch Zusatz von Antimonchlorid bezw. -bromid oder von Jod erhöht. Die Ueberführung von Schwefelkohlenstoff in Tetrahalogenderivate des Methans verläuft wahrscheinlich in verschiedenen Phasen[3], wie sie durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$C\begin{smallmatrix}\diagup S\\ \diagdown S\end{smallmatrix} + Cl_2 = C\begin{smallmatrix}\diagup SCl\\ \Leftarrow S\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix},$$

$$2\,C\begin{smallmatrix}\diagup SCl\\ \Leftarrow S\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix} + Cl_2 = 2\,C\begin{smallmatrix}\diagup Cl\\ \leftarrow S\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix} + S_2Cl_2,$$

$$C\begin{smallmatrix}\diagup Cl\\ \Leftarrow S\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix} + Cl_2 = CCl_3{-}SCl,$$

$$2\,CCl_3{-}SCl + Cl_2 = 2\,CCl_4 + S_2Cl_2;$$

die Verbindungen $CSCl_2$ und $CCl_3 \cdot SCl$ sind mit Sicherheit als Durchgangsprodukte der Reaction nachgewiesen.

Tetrachlormethan ist eine farblose Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch; Tetrabrommethan krystallisirt in weissen glänzenden Blättern[4], riecht ätherisch und schmeckt süsslich.

Beim Erhitzen dieser Verbindungen mit alkoholischem Kali werden alle Halogenatome vom Kohlenstoffatom unter Bildung von Kohlensäure gelöst:

$$CBr_4 + 6\,KOH = CO(OK)_2 + 4\,KBr + 3\,H_2O;$$

beim Erhitzen von Tetrachlormethan mit wenig Wasser[5] auf 250° (ebenso bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid[6]) werden nur zwei Chloratome durch Sauerstoff ersetzt, und es bildet sich Phosgen:

$$CCl_4 + H_2O = COCl_2 + 2\,HCl;$$

beim Erhitzen des Tetrachlormethans mit fein vertheilten Metallen (Silber[5] oder Kupfer[7]) wird je einem Molecül ein Chloratom entnommen, und zwei Reste $-CCl_3$ vereinigen sich zu Hexachlormethan:

$$2\,CCl_4 + Ag_2 = 2\,AgCl + CCl_3 \cdot CCl_3.$$

---

[1] Kolbe, Ann. **45**, 41 (1843); **54**, 146 (1845). — A. W. Hofmann, Ann. **115**, 264 (1860).

[2] Bolas u. Groves, Ztschr. Chem. **1870**, 441; **1871**, 432. Ann. **156**, 60 (1870). — Höland, Ann. **240**, 238 (1887).

[3] Vgl. Klason, Ber. **20**, 2376 (1887).

[4] Die Krystalle des Tetrabrommethans gehören nicht dem regulären System an, was in theoretischer Beziehung im Hinblick auf seine durchaus symmetrische Structur beachtenswerth erscheint; vgl. über Speculationen, welche sich an diese Thatsache knüpfen, Le Bel, Bull. [3] **3**, 790 (1890).

[5] H. Goldschmidt, Ber. **14**, 928 (1881).

[6] Schützenberger, Compt. rend. **69**, 352 (1869). — Armstrong, J. pr. [2] **1**, 245 (1870).

[7] Radziszewski, Ber. **17**, 834 Anm. (1884).

Tetrajodmethan[1] CJ_4 wird aus Tetrachlormethan durch Einwirkung von Aluminiumjodid erhalten und krystallisirt in dunkelrothen Oktaëdern; es ist eine unbeständige Substanz und liefert schon durch Kochen mit Wasser Jodoform.

Tetrafluormethan[2] CFl_4 kann durch directe Vereinigung von Fluor mit Kohlenstoff erhalten werden; während es unmöglich ist, Chlor mit Kohlenstoff durch directe Synthese zu verbinden, tritt zwischen Fluor und Kohlenstoff, wenn letzterer in leicht angreifbarer Form — als Russ oder leichte Holzkohle — angewendet wird, unter Feuererscheinung Vereinigung ein. Tetrafluormethan entsteht ferner durch Umsetzung zwischen Tetrachlormethan und Fluorsilber; es ist gasförmig und wird von alkoholischem Kali unter Bildung von Fluorkalium und Kaliumcarbonat absorbirt.

II. Dihalogenderivate des Aethans und seiner Homologen.

Allgemeine Zusammensetzung $C_nH_{2n}Cl_2$.

Unter den Dihalogenderivaten der Grubengas-Homologen können je nach der Stellung der beiden Halogenatome zu einander drei Gruppen unterschieden werden.

1. Die beiden Halogenatome haften an einem und demselben Kohlenstoffatom; typische Verbindungen:

   $CHCl_2 \cdot CH_3$ Aethylidenchlorid, $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ Chloracetol.

2. Die beiden Halogenatome haften an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen; typische Verbindung:

   $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ Aethylenchlorid.

3. Die beiden Halogenatome haften an zwei nicht direct an einander gebundenen Kohlenstoffatomen; typische Verbindung:

   $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ Trimethylenchlorid.

A. Verbindungen vom Typus des Aethylidenchlorids und Chloracetols. Man gewinnt die hierher gehörenden Chlor- und Bromverbindungen aus den Aldehyden bezw. Ketonen, indem man ihr Sauerstoffatom durch Chlor bezw. Brom ersetzt:

$$CH_3 \cdot CHO \longrightarrow CH_3 \cdot CHCl_2,$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CH_3;$$

es geschieht dies durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid[3], Phosphorchlorobromid[4] PCl_3Br_2 oder auch Chlorkohlenoxyd[5] $COCl_2$.

Sie werden ferner häufig bei der weiteren Chlorirung bezw. Bromi-

---

[1] Gustavson, Ann. **172**, 173 (1874).

[2] Moissan, Compt. rend. **110**, 276 (1890). — Güntz, ebenda, 279. — Chabrié, ebenda, 279.

[3] Vgl. Reboul, Ann. ch. [5] **14**, 459 (1878). — Limpricht, Ann. **103**, 81 (1857). — Friedel, Ann. **112**, 236 (1859). — Friedel u. Ladenburg, Ann. **142**, 315 (1867). — Bruylants, Ber. **8**, 410 (1875). — Oeconomides, Bull. **35**, 498 (1881).

[4] Paternò u. Pisati, Ber. **5**, 289 (1872). — Friedel u. Ladenburg, Ztschr. Chem. **1868**, 48. — Bruylants, Ber. **8**, 406 (1875).

[5] Eckenroth, Ber. **18**, 518 (1885).

rung von Halogenalkylen erhalten[1], z. B. $CH_3 \cdot CHCl_2$ aus $CH_3 \cdot CH_2Cl$, $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ aus $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_3$.

Aus den Monohalogenderivaten der Aethylen-Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-1}X$ bilden sie sich zuweilen durch Anlagerung von Halogenwasserstoff[2]:

$$CH_2 : CHBr + HBr = CH_3 \cdot CHBr_2 .$$

Aus den Acetylenkohlenwasserstoffen entstehen sie durch Anlagerung von 2 Mol. Halogenwasserstoff[3]:

$$CH : CH + 2HCl = CH_3 \cdot CHCl_2 ;$$
$$CH_3 \cdot C : CH + 2HBr = CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CH_3 ;$$

diese Bildungsweise wird als Darstellungsmethode für die Jodverbindungen[4] benutzt:

$$CH : CH + 2HJ = CH_3 \cdot CHJ_2 .$$

Die drei letzterwähnten Reactionen sind insofern bemerkenswerth, als sie zeigen, dass unter Umständen zwei Halogenatome einander möglichst nahe Plätze in einem Molecül aufsuchen, während man vom Standpunkt elektrochemischer Anschauungen im Gegentheil erwarten sollte, dass gleichartige Atome sich abstossen und demnach möglichst entfernte Orte wählen. Der Verlauf dieser Reactionen hängt indess wesentlich von den Bedingungen ab; während z. B. Isopropylchlorid bei gemässigter Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht ein Gemisch von Propylenchlorid $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_3$ und Chloracetol $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ liefert, in welchem letzteres vorherrscht, entsteht durch Einwirkung von Chlorjod bei höherer Temperatur lediglich Propylenchlorid[5]. Vinylbromid giebt mit sehr concentrirter Bromwasserstoffsäure Aethylenbromid, mit einer weniger concentrirten Aethylidenbromid[6].

Die den Ketonen entsprechenden Dihalogenverbindungen sind ziemlich unbeständig; sie spalten sehr leicht ein Molecül Halogenwasserstoff ab, um in Monohalogenderivate der Aethylenkohlenwasserstoffe überzugehen. So erhält man schon bei der Darstellung des Chloracetols aus Aceton und Phosphorpentachlorid[7] daneben Chlorpropylen in Folge der Reaction:

$$CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3 - HCl = CH_2 : CCl \cdot CH_3 .$$

Die höheren Glieder[8] zersetzen sich schon beim Sieden theilweise oder vollständig in dieser Weise.

Die den Aldehyden und Ketonen entsprechenden Dihalogenverbindungen sind im Allgemeinen wenig zu glatten Reactionen befähigt; sie besitzen daher für die

---

[1] Vgl. REGNAULT, Ann. **33**, 312 (1840). — STAEDEL, Ztschr. Chem. **1871**, 197. Ann. **195**, 183 (1878). — FRIEDEL u. SILVA, Ztschr. Chem. **1871**, 489.

[2] REBOUL, Compt. rend. **70**, 398 (1870). Ann. ch. [5] **14**, 466, 469, 482 (1878).

[3] SABANEJEFF, Ann. **178**, 111 Anm. (1873). — REBOUL, Ann. ch. [5] **14**, 458, 465 (1878).

[4] BERTHELOT, Ann. **132**, 122 (1864). — SEMENOW, Ztschr. Chem. **1865**, 725. — OPPENHEIM, ebenda, 719.

[5] FRIEDEL u. SILVA, Ztschr. Chem. **1871**, 489.

[6] REBOUL, Compt. rend. **70**, 398 (1870).

[7] FRIEDEL, Ann. **112**, 236 (1859). — FRIEDEL u. LADENBURG, Ann. **142**, 315 (1867).

[8] Vgl. HENRY, Ber. **8**, 400 (1875). — BRUYLANTS, Ber. **8**. 410 (1875). — GIESECKE, Ztschr. Chem. **1870**, 431.

chemische Synthese nur geringe Bedeutung und werden selten dargestellt. Als Zwischenprodukte benutzt man sie für die S. 124—125 besprochene Darstellungsmethode höherer Paraffine und die S. 459 und 462 erwähnte Gewinnungsweise von Acetylen-Homologen. Es genüge hier, die dem Acetaldehyd und Aceton correspondirenden Halogenverbindungen etwas näher zu charakterisiren.

Aethylidenchlorid[1] (ω Dichloräthan) $CH_3 \cdot CHCl_2$ ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, siedet bei 57·7° und besitzt bei 10° das spec. Gew. 1·189. Es ist in den Nebenprodukten enthalten, welche bei der Chloralfabrikation entstehen, und bildet sich dabei wohl durch weitere Chlorirung von Chloräthyl. Es ist als Anästheticum vorgeschlagen, hat aber keine Verbreitung gefunden.

Aethylidenbromid[2] $CH_3 \cdot CHBr_2$ ist flüssig, siedet bei 110·5° und besitzt bei 21·5° das spec. Gew. 2·082.

Aethylidenjodid[3] $CH_3 \cdot CHJ_2$ ist eine Flüssigkeit, welche zwischen 177 und 179° nicht ganz unzersetzt siedet und bei 0° das spec. Gew. 2·84 besitzt.

Chloracetol[4] $(CH_3)_2CCl_2$ (α_2 Dichlorpropan) siedet bei 69·7°; spec. Gew. 1·097 (15°). — Bromacetol[5] $(CH_3)_2CBr_2$: Siedepunkt 114—116°; spec. Gew. 1·848 (15°). — Jodacetol[6] $(CH_3)_2CJ_2$ siedet unter starker Zersetzung bei 147—148°.

B. Verbindungen vom Typus des Aethylenchlorids. Man gewinnt diese Verbindungen durch directe Vereinigung der Aethylenkohlenwasserstoffe mit den freien Halogenen:

$$CH_2:CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl \cdot CH_2Cl \;:\; \text{Aethylenchlorid}$$
$$CH_3 \cdot CH:CH_2 + Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br \;:\; \text{Propylenbromid.}$$

Wenn nach dieser Bildungsweise auch die Structurformeln der hierher gehörenden Verbindungen als selbstverständlich erscheinen mögen, so bedürfen sie doch noch einer besonderen Prüfung. Denn gerade der Umstand, dass die Additionsprodukte der Alkylene die aufgenommenen Atome an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten, war ja in erster Linie dafür massgebend, das Vorhandensein einer Doppelbindung im Molecül dieser Kohlenwasserstoffe anzunehmen (vgl. S. 429—430). Es ist daher für die Theorie der ungesättigten Verbindungen von grösster Wichtigkeit, die Constitutionsformeln von Verbindungen, wie Aethylenchlorid, Aethylenbromid, Propylenbromid, möglichst sicher zu stellen.

Dem S. 429 gegebenen indirecten Beweise für die Constitution des Aethylenchlorids sei hier zunächst noch ein directer Beweis der Structurformel $CH_2Br \cdot CH_2Br$ für Aethylenbromid zugefügt. Durch Austausch der beiden Bromatome gegen

---

[1] Beilstein, Ann. **113**, 110 (1860). — Krämer, Ber. **3**, 259 (1870). — Städel, Ber. **15**, 2563 (1882). — Tollens, Ann. **137**, 311 (1866). — Brühl, Ann. **203**, 10 (1880). — Schiff, Ann. **220**, 96 (1883). — Thorpe, Journ. Soc. **37**, 183 (1880). — Pribram u. Handl, Monatsh. **2**, 650 (1881).

[2] A. W. Hofmann, Jb. **1860**, 346 Anm. — Caventou, Ann. **120**, 322 (1861). — Tawildarow, Ann. **176**, 12 (1875). — Denzel, Ann. **195**, 202 (1879). — Anschütz, Ann. **221**, 137 (1883). — Perkin, Journ. Soc. **45**, 523 (1884). — Henry, Compt. rend. **97**, 1492 (1883). — Forcrand, Ann. ch. [5] **28**, 30 (1883).

[3] Gustavson, Ber. **7**, 731 (1874). — Friedel, Ber. **7**, 823 (1874).

[4] Friedel u. Ladenburg, Ann. **142**, 315 (1867). Ztschr. Chem. **1868**, 48. — Linnemann, Ann. **161**, 67 (1871). — Friedel u. Silva, Compt. rend. **74**, 806 (1872). — Perkin, Journ. Soc. **45**, 529 (1884). — Spring, Ber. **14**, 758 (1881).

[5] Linnemann, Ann. **138**, 125 Anm. (1866); **161**, 67 (1871). — Friedel u. Ladenburg, Ztschr. Chem. **1868**, 48. — Perkin, Journ. Soc. **45**, 524 (1884).

[6] Oppenheim, Ztschr. Chem. **1865**, 719. — Semenow, ebenda, 725. — Sorokin, ebenda **1871**, 264.

Tabelle Nr. 30.

Formel	Name	Structur des mit den beiden Halogenatomen verbundenen Restes	Siedepunkt (des Chlorids $C_nH_{2n}Cl_2$)	Spec. Gew. (des Chlorids $C_nH_{2n}Cl_2$)	Schmelzpunkt (des Bromids $C_nH_{2n}Br_2$)	Siedepunkt (des Bromids $C_nH_{2n}Br_2$)	Spec. Gew. (des Bromids $C_nH_{2n}Br_2$)
$C_2H_4X_2$	Aethylen-chlorid[1—8] bezw. -bromid[2.7—11]	CH_2/—CH_2/	+ 83·7°	1·260 (15°)	+ 8·4°	131—132°	2·189 (15°)
$C_3H_6X_2$	Propylen-chlorid[11—15] bezw. -bromid[8.12—17]	CH_3·CH/—CH_2/	96·8°	1·166 (14°)	—	142°	1·944 (15°)
$C_4H_8X_2$	Butylenbromid[18—19]	C_2H_5·CH/—CH_2/	—	—	—	165°	1·820 (20°)
„	Butylen-chlorid[20] bezw. -bromid[21]	CH_3·CH/—CH/·CH_3	113°	—	—	156°	1·830 (0°)
„	Butylenbromid[8.22]	$(CH_3)_2C$/—CH_2/	—	—	—	147—150°	1·756 (15°)
$C_5H_{10}X_2$	Amylen-chlorid[24] bezw. -bromid[23]	CH_3·CH/—CH/·C_2H_5	138—140°	—	—	178°	1·687 (14°)
„	Amylen-chlorid[24]	$(CH_3)_2$CH·CH/—CH_2/	144°	1·092 (17°)	—	—	—
„	Amylen-chlorid[24.25] bezw. -bromid[8.25] . .	$(CH_3)_2C$/—CH/·CH_3	133—135°	—	—	175°	1·637 (15°)
—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{12}H_{24}X_2$	Dodecylenbromid[26]	$C_{10}H_{21}$·CH/—CH_2/	—	—	—15°	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{14}H_{28}X_2$	Tetradecylenbromid[26]	$C_{12}H_{25}$·CH/—CH_2/	—	—	0°	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{16}H_{32}X_2$	Hexadecylenbromid[26]	$C_{14}H_{29}$·CH/—CH_2/	—	—	+ 13·5°	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
$C_{18}H_{36}X_2$	Octadecylenbromid[26]	$C_{16}H_{33}$·CH/—CH_2/	—	—	+ 24°	—	—

Citate zu der Tabelle Nr. 30: [1] LIMPRICHT, Ann. **94**, 245 (1845). — [2] THORPE, Journ. Soc. **37**, 176, 182 (1880). — [3] STÄDEL, Ber. **15**, 2563 (1882). — [4] BRÜHL, Ann. **203**, 10 (1880). — [5] SCHIFF, Ann. **220**, 96 (1883). — [6] FORCRAND, Ann. ch. [5] **28**, 27 (1883). — [7] HAGEN, Bull. **10**, 355 (1868). — [8] PERKIN, Journ. Soc. **45**, 520 ff. (1884). — [9] REGNAULT, Jb. **1863**, 74. — [10] TAWILDAROW, Ann. **176**, 14 (1875). — [11] ANSCHÜTZ, Ann. **221**, 136 (1883). — [12] SCHORLEMMER, Ann. **150**, 214 (1869). — [13] CAHOURS, Ann. **76**, 282 (1850). — [14] REYNOLDS, Ann. **77**, 114 (1851). — [15] LINNEMANN, Ann. **136**, 52 (1865); **161**, 41, 53 ff. (1872). — [16] NIEDERIST, Ann. **196**, 358 (1878). — [17] ZANDER, Ann. **214**, 175 (1882). — [18] WURTZ, Ann. **152**, 23 (1869). — [19] GRABOWSKY u. SAYTZEW, Ann. **179**, 330 (1875). — [20] SCHESCHUKOW, Ber. **17c**, 415 (1884). — [21] WURTZ, Ann. **144**, 236 (1867). — [22] LINNEMANN u. ZOTTA, Ann. **162**, 33 (1871). — [23] WAGNER u. SAYTZEW, Ann. **179**, 308 (1875). — [24] KONDAKOFF, Ber. **21c**, 439 (1888); **24**, 930 (1891). — [25] HELL u. WILDERMANN, Ber. **24**, 216 (1891). — [26] KRAFFT, Ber. **17**, 1371 (1884).

Hydroxyl erhält man das Glykol $C_2H_4(OH)_2$, in letzterem kann man durch Erhitzen mit Salzsäure wieder eine Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzen und so zu dem Glykolchlorhydrin $C_2H_4\left\langle{Cl \atop OH}\right.$ gelangen:

$$C_2H_4Br_2 \longrightarrow C_2H_4(OH)_2 \longrightarrow C_2H_4\left\langle{Cl \atop OH}\right. ,$$

in welchem die Stellung des Chloratoms und der Hydroxylgruppe der Stellung der beiden Bromatome im Aethylenbromid entsprechen muss; von den beiden möglichen Formeln:

$$CH_2Cl\cdot CH_2(OH) \quad \text{und} \quad CH_3\cdot CH\left\langle{Cl \atop OH}\right.$$

wird nun die erste bestätigt, die zweite dagegen vollkommen ausgeschlossen durch das Verhalten des Glykolchlorhydrins bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, welche zur Bildung von Chloressigsäure:

$$CH_2Cl\cdot CO_2H$$

führt[1]. Ueberdies liefert Aethylenbromid auch direct durch Oxydation mit Salpetersäure Bromessigsäure[2] $CH_2Br\cdot CO_2H$.

Da bei der Addition von Jodwasserstoff an Propylen Isopropyljodid $CH_3\cdot CHJ\cdot CH_3$ entsteht[3], eines der fixirten Atome also das mittelständige Kohlenstoffatom aufsucht, so muss auch das durch Addition von Brom an Propylen entstehende Propylenbromid ein Bromatom am mittelständigen Kohlenstoffatom enthalten. Es sind demnach nur zwei Formeln möglich:

$$CH_3\cdot CBr_2\cdot CH_3 \quad \text{und} \quad CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_3,$$

von denen aber die erste schon dem Bromacetol wegen seiner Beziehungen zum Aceton:

$${CH_3 \atop CH_3}\!\!>\!CO \longrightarrow {CH_3 \atop CH_3}\!\!>\!CBr_2$$

zugeschrieben werden musste (vgl. S. 545.). Für das vom Bromacetol durchaus verschiedene Propylenbromid ergiebt sich demnach die Formel:

$$CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_3$$

[1] KRIWAXIN, Ztschr. Chem. **1871**, 264. [2] KACHLER, Monatsh. **2**, 559 (1881).
[3] ERLENMEYER, Ann. **139**, 228 (1866). — BUTLEROW, Ann. **145**, 275 (1867).

als zutreffend, die ferner dadurch bestätigt wird, dass es sowohl aus normalem Propylbromid, wie auch aus Isopropylbromid durch weitere Bromirung entsteht[1].

Die Tabelle Nr. 30 auf S. 546 giebt eine Zusammenstellung hierher gehöriger Chloride und Bromide. Die Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten und besitzen meist einen angenehmen ätherischen Geruch, welcher in den höheren Reihen weniger hervortritt.

Im Gegensatz zu den selten gebrauchten isomeren Verbindungen vom Typus des Aethylidenchlorids (vgl. S. 544—545) sind diese Dihalogenverbindungen für synthetische Arbeiten von der grössten Wichtigkeit; besonders das Aethylenbromid $CH_2Br \cdot CH_2Br$ wird ausserordentlich häufig dargestellt und vielfach verwendet.

Der Werth dieser Dibromide besteht namentlich darin, dass sie den Uebergang von den einwerthigen zu den zweiwerthigen Verbindungen vermitteln. Indem wir z. B. von dem einwerthigen Aethylalkohol ausgehen, diesen durch Wasserentziehung in Aethylen verwandeln und letzteres mit Brom vereinigen:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-Br \\ | \\ CH_2-Br \end{matrix},$$

sind wir durch zwei glatt verlaufende und leicht ausführbare Reactionen, die gewöhnlich zu einer Operation zusammengezogen werden (vgl. S. 550), zu einer zweiwerthigen Verbindung gelangt, welche nun in Folge der Reactionsfähigkeit ihrer Halogenatome in zahllose andere zweiwerthige Verbindungen verwandelt werden kann:

$$\begin{aligned} C_2H_4Br_2 + 2H_2O &= 2HBr + C_2H_4(OH)_2, \\ C_2H_4Br_2 + 2NH_3 &= C_2H_4(NH_2)_2 . 2HBr, \\ C_2H_4Br_2 + 2KCN &= 2KBr + C_2H_4(CN)_2, \\ C_2H_4Br_2 + 2KSH &= 2KBr + C_2H_4(SH)_2 \text{ u. s. w.} \end{aligned}$$

Die Verwendbarkeit für solche Reactionen, durch welche die beiden Halogenatome gegen zwei andere einwerthige Reste ausgetauscht werden sollen, wird freilich dadurch etwas beeinträchtigt, dass die Dibromide unter der Einwirkung mancher Reagentien leicht Bromwasserstoff abspalten, um in die wenig reactionsfähigen Monohalogenderivate der Alkylene (vgl. S. 470—471) überzugehen:

$$CH_2Br \cdot CH_2Br - HBr = CH_2 : CHBr.$$

So verliert man z. B., wenn man Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$ in Glykol $C_2H_4(OH)_2$ umwandeln will (vgl. S. 566), meist einen beträchtlichen Theil des Aethylenbromids durch die Bildung von Vinylbromid C_2H_3Br; bei der Einwirkung von wässrigem[2] oder alkoholischem Aetzkali erhält man letzteres (bezw. Acetylen, vgl. S. 454) ausschliesslich, bei der Einwirkung von kohlensaurem Alkali entsteht sowohl Vinylbromid wie Glykol, bei

---

[1] Linnemann, Ann. **136**, 52 (1865); **161**, 41 (1872).

[2] Stempnewsky, Ann. **192**, 240 (1878).

längerem Erhitzen mit Wasser[1] allein auf 100° oder mit Silbercarbonat[2] und Wasser auf 55° erhält man Glykol in reichlicher Menge.

Durch die eben erwähnte Eigenschaft, leicht 1 Mol. Halogenwasserstoff abzuspalten, erhalten diese Verbindungen indess in anderer Richtung Bedeutung, indem sie Ausgangspunkte zur Gewinnung höherer Halogenderivate werden. Denn die durch diese Abspaltung entstehenden Monohalogenderivate vermögen als ungesättigte Verbindungen wieder 1 Mol. Halogen zu fixiren, um in gesättigte Trihalogenderivate überzugehen, welche ihrerseits nun wieder durch Abspaltung von 1 Mol. Halogenwasserstoff und darauf folgende Anlagerung von 1 Mol. Halogen Tetrahalogenderivate liefern u. s. w. So kann man vom Aethylenbromid z. B. durch eine Reihe von Zwischenstufen bis zum völlig bromirten Aethylen und Aethan gelangen:

$$CH_2Br \cdot CH_2Br \longrightarrow CH_2 : CHBr$$
$$\swarrow$$
$$CH_2Br \cdot CHBr_2 \longrightarrow CH_2 : CBr_2$$
$$\swarrow$$
$$CH_2Br \cdot CBr_3 \longrightarrow CHBr : CBr_2$$
$$\swarrow$$
$$CHBr_2 \cdot CBr_3 \longrightarrow CBr_2 : CBr_2$$
$$\swarrow$$
$$CBr_3 \cdot CBr_3$$

Beim Erhitzen der Alkylenbromide mit Wasser allein[3] auf höhere Temperatur oder mit Wasser in Gegenwart von Bleioxyd[4] oder Silberoxyd[5] hat man häufig als Reactionsprodukte nicht die zu erwartenden Glykole, sondern stattdessen Aldehyde bezw. Ketone erhalten, z. B. Acetaldehyd aus Aethylenbromid. Es erklärt sich dies dadurch, dass entweder das Alkylenbromid zunächst in Bromalkylen übergegegangen ist, und letzteres nun in Reaction getreten ist:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHBr \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH(OH) \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix},$$

oder dass die primär gebildeten Glykole durch Abspaltung von Wasser in die Aldehyde verwandelt sind (vgl. S. 475—476, 565):

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2(OH) \\ | \\ CH_2(OH) \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH(OH) \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix}.$$

Bei der Einwirkung von Reductionsmitteln[6] verlieren die Alkylenbromide leicht ihr Brom, um in Alkylene überzugehen (vgl. S. 439—440):

$$CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br + 2H = CH_3 \cdot CH : CH_2 + 2HBr.$$

---

[1] NIEDERIST, Ann. **196**, 354 (1878). [2] BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. **15**, 1368 (1882).

[3] CARIUS, Ann. **131**, 172 (1864). — LINNEMANN, Ann. **161**, 58 (1872). — LINNEMANN u. ZOTTA, Ann. **162**, 33 (1871). — NÄGELI, Ber. **16**, 2983 (1883).

[4] ELTEKOW, Ber. **6**, 558 (1873). — NEVOLE, Ber. **9**, 447 (1876).

[5] BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. **15**, 1368, 1496 (1882).

[6] GLADSTONE u. TRIBE, Ber. **7**, 364 (1874). — LINNEMANN, Ann. **161**, 56 (1872). Ber. **10**, 1113 (1877).

Unter den einzelnen Dihalogenderivaten der Paraffine besitzt das Aethylenchlorid ein historisches Interesse, da die Bildung dieser öligen Flüssigkeit durch die Vereinigung der beiden Gase Aethylen und Chlor, welche übrigens ziemlich langsam von statten geht, schon frühzeitig (1795) von vier holländischen Chemikern beobachtet wurde; die Verbindung wurde daher früher das „Oel der holländischen Chemiker" genannt (vgl. S. 436—437, 446).

Das Aethylenbromid $CH_2Br \cdot CH_2Br$ ($\omega\omega'$ Dibromäthan) wird, wie schon S. 548 erwähnt ist, sehr häufig im Laboratorium für synthetische Zwecke verwendet; da es für viele Stoffe ein erhebliches Lösungsvermögen besitzt, leicht erstarrt (bei +8°) und unzersetzt siedet (bei 131°), so leistet es auch als Lösungsmittel für Moleculargewichtsbestimmungen nach der Gefrier- oder Siedemethode gute Dienste[1]. Neuerdings ist seine Anwendung für medicinische Zwecke als Anti-Epilepticum vorgeschlagen worden[2]. In grösseren Gaben wirkt es als Herzgift; man hat sich daher sehr vor Verwechslungen mit dem als Narkoticum benutzten Aethylbromid (vgl. S. 187—188) zu hüten, wie sie bei der Aehnlichkeit der Namen leicht verkommen können und in einigen Fällen zu beklagenswerthen Folgen geführt haben[3]. — Zur Darstellung[4] des Aethylenbromids lässt man das nach der auf S. 446 gegebenen Vorschrift entwickelte Aethylengas in mässigem Strome durch Brom streichen, welches mit etwas Wasser überschichtet ist; man bringt das Brom zweckmässig in Absorptionsflaschen, deren Kappen eingeschliffen sind, um Korkverbindungen zu vermeiden, schaltet zwei Flaschen — mit je 100 g Brom beschickt — hintereinander und stellt sie während der Operation in kaltes Wasser. Die Absorption erfolgt sehr rasch; man erkennt den Fortgang der Reaction daran, dass das Brom allmählich entfärbt wird und sein Volum vergrössert; wenn schliesslich die Bromschicht in eine fast farblose ölige Flüssigkeit verwandelt ist, unterbricht man das Einleiten, wäscht das Oel mehrmals mit Wasser und schwacher Natronlauge und reinigt es schliesslich durch Rectificiren.

Die Alkylenjodide $C_nH_{2n}J_2$ sind unbeständige Verbindungen. Aethylenjodid[5] $CH_2J \cdot CH_2J$ bildet farblose Nadeln, schmilzt bei 81—82°, zersetzt sich bei 85° unter Abscheidung von Jod und besitzt einen starken, zu Thränen reizenden Geruch. Propylenjodid[6] ($\omega\alpha$ Dijodpropan) $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_2J$ (vgl. Allyljodid S. 472—473) ist eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 2·49 bei 18·5°.

C. Verbindungen vom Typus des Trimethylenchlorids. Diese Verbindungen, in deren Molecülen die Halogenatome an entfernteren Stellen des Kohlenstoffgerüsts haften, sind mindestens ebenso reactionsfähig, wie die isomeren, im vorigen Abschnitt besprochenen Verbindungen vom Typus des Aethylenchlorids. Sie würden zweifellos eine ausgebreitete Verwendung für synthetische Arbeiten finden, wenn nicht leider ihre Darstellung vorläufig eine verhältnismässig mühsame wäre.

Den Ausgangspunkt zur Gewinnung der Trimethylenhalogenide $XCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2X$ bildet das Trimethylenbromid, welches man durch

---

[1] Vgl. Beckmann, Ztschr. f. physik. Chem. **6**, 472 (1890).

[2] Donath, Pharmac. Centralhalle **32**, 277 (1891).

[3] Vgl. Pharmac. Centralhalle **30**, 105 (1889).

[4] Vgl. Erlenmeyer u. Bunte, Ann. **163**, 64 (1873). — Erlenmeyer, Ann. **192**, 244 (1878).

[5] Regnault, Ann. **15**, 67 (1835). — Semenow, Zeitschr. Chem. **1864**, 674. — Sorokin, Zeitschr. Chem. **1870**, 519. — Aronstein u. Kramps, Ber. **13**, 489 (1880).

[6] Berthelot u. Luca, Ann. **92**, 311 (1854). — Malbot, Ann. ch. [6] **19**, 348 (1890).

Addition von Bromwasserstoff an Allylbromid erhalten kann. Da diese Reaction in zwei Richtungen verlaufen kann:

$$CH_2:CH\cdot CH_2Br + HBr = \begin{cases} \nearrow CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2Br \\ \searrow CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2Br \end{cases},$$

so kommt es für die Gewinnung des Trimethylenbromids auf die Einhaltung bestimmter Bedingungen[1] an; wenn man das Allylbromid bei niederer Temperatur mit Bromwasserstoff sättigt, dann im verschlossenen Gefäss bei 35—40° stehen lässt und das Sättigen und Stehenlassen so lange wiederholt, bis der Bromwasserstoff nicht mehr absorbirt wird, so erhält man fast die theoretische Ausbeute an Trimethylenbromid, welches völlig frei von Propylenbromid ist. — Trimethylenchlorid und -jodid werden aus dem Bromid durch Umsetzung mit Quecksilberchlorid bezw. Jodkalium oder Jodnatrium oder aus dem entsprechenden Glykol (vgl. S. 569) durchErhitzen mit Chlor- bezw. Jodwasserstoffsäure gewonnen.

Trimethylenchlorid[2,3] $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$ ($\omega\omega'$ Dichlorpropan) ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, siedet bei 120° und besitzt bei 18° das spec. Gew. 1·190. — Trimethylenbromid[2—4] $CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2Br$ siedet bei 165° und besitzt bei 17° das spec. Gew. 1·974; durch Kochen mit Wasser wird es fast quantitativ in Trimethylenglykol übergeführt, mit alkoholischem Kali liefert es Allyläthyläther; schon bei gelindem Erhitzen mit Zinkstaub und Alkohol wird ihm das Brom unter Bildung von Trimethylen entzogen; beim Stehen mit Aluminiumbromid lagert es sich in gewöhnliches Propylenbromid um. — Trimethylenjodid[3,5] $CH_2J\cdot CH_2\cdot CH_2J$ bleibt noch bei −20° flüssig, siedet bei 224° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 2·576.

Die Constitution des Trimethylenbromids muss, da von den vier überhaupt möglichen Formeln einer Verbindung $C_3H_6Br_2$:

$$\begin{array}{cccc} CHBr_2 & CH_3 & CH_3 & CH_2Br \\ | & | & | & | \\ CH_2 & CBr_2 & CHBr & CH_2 \\ | & | & | & | \\ CH_3 & CH_3 & CH_2Br & CH_2Br \end{array}$$

die drei ersten schon für das Propylidenbromid, Bromacetol (S. 545) und Propylenbromid (S. 546—547) als richtig erkannt sind, das Trimethylenbromid aber verschieden von diesen Verbindungen ist, durch die vierte Formel ausgedrückt werden, welche sich auch seiner Entstehungsweise und seinen Umwandlungen auf's Beste anpasst.

Unter den isomeren Dihalogenderivaten $C_3H_6X_2$ zeigen die Trimethylenverbindungen den höchsten Siedepunkt; darauf folgen die Propylenverbindungen, dann die Propylidenverbindungen, während die dem Aceton entsprechenden Substanzen am flüchtigsten sind.

[1] Reboul, Ann. ch. [5] **14**, 470 (1878). — Lermontoff, Ann. **182**, 358 (1876). — Erlenmeyer, Ann. **197**, 169 (1878). — Roth, Ber. **14**, 1351 Anm. (1881).

[2] Reboul, Ann. ch. [5] **14**, 460, 470 (1878).

[3] Freund, Monatsh. **2**, 638 (1881).

[4] Geromont, Ann. **158**, 370 (1871). — Zander, Ann. **214**, 176 (1882). — Niederist, Monatsh. **3**, 838 (1882). — Gustavson, J. pr. [2] **36**, 300, 303 (1887). — Beilstein u. Wiegand, Ber. **15**, 1497 (1882).

[5] Perkin, Ber. **18**, 221 (1885). — Henry, Ber. **18**, 519 (1885).

Infolge der Bildung des Trimethylenbromids aus Allylbromid sind die Trimethylenverbindungen noch einigermassen leicht zugänglich; sehr mühsam zu erhalten und daher noch wenig bekannt sind Verbindungen, deren Halogenatome durch eine grössere Zahl von Methylengruppen getrennt sind.

Tetramethylenbromid[1] ($\omega\omega'$ Dibrombutan) $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ (Siedepunkt 188—190°) gewinnt man, indem man das aus Aethylenbromid erhältliche Aethylencyanid zu einem Diamin reducirt, dieses Tetramethylendiamin durch salpetrige Säure in das entsprechende Glykol verwandelt und letzteres mit Bromwasserstoff erhitzt:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \cdot CN \\ | \\ CH_2 \cdot CN \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2Br \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2Br \end{matrix}.$$

— Ein Homologes — γ-Pentylenbromid[2] ($\omega\gamma$ Dibrompentan) $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ (Siedepunkt 202°) — wurde aus dem γ-Pentylenglykol (vgl. S. 570) erhalten. — Die analoge Stellung der Halogenatome findet sich wahrscheinlich auch in den Produkten, welche durch Anlagerung von Halogenwasserstoff an Diallyl[3] (vgl. S. 465) entstehen:

$$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2 + 2HCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3.$$

Pentamethylenbromid[4] ($\omega\omega'$ Dibrompentan) $CH_2Br \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2Br$ (Siedepunkt 204—206°) kann aus dem Trimethylenbromid durch dieselbe Folge von Reactionen gewonnen werden, wie das Tetramethylenbromid (s. oben) aus Aethylenbromid.

III. Dihalogenderivate der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Unter diesen weniger wichtigen und in nicht sehr grosser Zahl bekannten Verbindungen seien nur die Substitutionsprodukte des Aethylens hervorgehoben; sie können in zwei isomeren Formen auftreten, welche man zweckmässig als symmetrische und unsymmetrische Derivate unterscheidet:

$CHX : CHX$	$CH_2 : CX_2$
symmetrisch	unsymmetrisch.

Von den symmetrisch constituirten Verbindungen ist namentlich das Dibromäthylen[5] $CHBr : CHBr$ (Acetylendibromid) genauer untersucht. Man kann es durch Vereinigung von Acetylen mit Brom erhalten, wenn man verdünnte Bromlösungen anwendet und stets für das Vorhandensein von überschüssigem Acetylen sorgt; zweckmässiger gewinnt man es aus Acetylentetrabromid $CHBr_2 \cdot CHBr_2$, indem man letzterem durch Einwirkung von Zink und Alkohol zwei Bromatome entzieht. Es ist eine farblose Flüssigkeit, riecht chloroformähnlich, erstarrt nicht bei −17°, siedet bei 110° und besitzt bei 17·5° das spec. Gew. 2·271. Zu doppelten Umsetzungen, in denen beide Bromatome gegen einwerthige Reste ausgetauscht werden, ist es nicht befähigt; es spaltet leicht Bromwasserstoff unter Bildung von Bromacetylen ab; mit Brom vereinigt es sich zu Acetylentetrabromid. — Das symme-

---

[1] Gustavson u. Demjanoff, J. pr. [2] **39**, 542 (1889).

[2] Lipp, Ber. **22**, 2570 (1889).

[3] Wurtz, Ann. ch. [4] **3**, 158 (1864). — Sorokin, J. pr. [2] **23**, 17 (1880). — Demjanoff, Ber. **23c**, 326 (1890).

[4] Gustavson u. Demjanoff, J. pr. [2] **39**, 542 (1889).

[5] Sabanejew, Ann. **178**, 115 (1873); **216**, 251 (1882). Ber. **18c**, 374 (1885). — Weger, Ann. **221**, 72 (1883). — Anschütz, Ann. **221**, 141 (1883).

trische Dijodäthylen[1] CHJ:CHJ (Acetylendijodid) wird durch Vereinigung von Acetylen mit Jod erhalten, bildet dünne Nadeln von intensivem Geruch, schmilzt bei 73° und siedet bei 192°.

Während diese Verbindungen ohne Veränderung aufbewahrt werden können, erleiden die unsymmetrisch constituirten Isomeren bei Luftzutritt sehr rasch Polymerisation. Man gewinnt sie aus den Halogenadditionsprodukten der Vinylhalogene durch Bromwasserstoffentziehung, z. B.:

$$CH_2:CHBr + Br_2 = CH_2Br\cdot CHBr_2,$$
$$CH_2Br\cdot CHBr_2 - HBr = CH_2:CBr_2.$$

Das unsymmetrische Dichloräthylen[2] $CH_2:CCl_2$ ist eine knoblauchartig riechende Flüssigkeit, siedet bei 37° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·25. — Unsymmetrisches Dibromäthylen[3] $CH_2:CBr_2$ siedet bei 91—92° und zeigt bei 21° das spec. Gew. 2·178. Es besitzt die höchst merkwürdige Eigenschaft, den Sauerstoff der Luft zu absorbiren, um in eine Verbindung $C_2H_2Br_2O$ überzugehen, welche nichts anderes als Bromacetylbromid $CH_2Br\cdot COBr$ ist[4] und demnach die beiden Bromatome, die vorher an einem Kohlenstoffatom hafteten, auf beide Kohlenstoffatome vertheilt enthält. Vielleicht erklärt sich dieser sonderbare Vorgang derart, dass ein Molecül Dibromäthylen einem zweiten Molecül Bromwasserstoff entzieht und letzteren zugleich mit einem Sauerstoffatom addirt:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CBr_2 \end{matrix} + O + \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CBr_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH \\ ⦀ \\ CBr \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CBr_2\cdot OH \end{matrix};$$

es würde sich eine unbeständige Verbindung bilden, welche durch Bromwasserstoff-Abgabe in Bromacetylbromid übergehen müsste, und durch die Aufnahme des abgespaltenen Bromwasserstoffs könnte das in der ersten Phase gebildete Bromacetylen wieder in Dibromacetylen verwandelt werden:

$$\begin{matrix} CH \\ ⦀ \\ CBr \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CBr_2\cdot OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CBr_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ COBr \end{matrix}.$$

IV. Trihalogenderivate.

Für Trihalogenderivate des Aethans ergeben sich zwei Isomeriefälle als möglich:

$$CH_2X\cdot CHX_2 \quad \text{und} \quad CH_3\cdot CX_3.$$

Die Verbindungen der ersten Art bilden sich durch Addition der Halogene an die Vinylhalogene:

$$CH_2:CHBr + Br_2 = CH_2Br\cdot CHBr_2,$$

ferner durch weitere Chlorirung bezw. Bromirung der Alkylenhalogenide:

$$CH_2Cl\cdot CH_2Cl + Cl_2 = CH_2Cl\cdot CHCl_2 + HCl.$$

---

[1] Berthelot, Ann. **132**, 122 (1864). — Sabanejew, Ann. **178**, 118 (1873); **216**, 275 (1882). — Plimpton, Journ. Soc. **41**, 391 (1882). — Paternò u. Peratoner, Ber. **24c**, 152 (1891).

[2] Regnault, J. pr. **18**, 82 (1838). — Krämer, Ber. **3**, 261 (1870). — Henry, Compt. rend. **97**, 1492 (1883). — Engel, Compt. rend. **104**, 1624 (1887).

[3] Sawitsch, Ztschr. Chem. **1860**, 744; **1861**, 1. — Fontaine, Ann. **156**, 260 (1870). — Tawildarow, Ann. **176**, 23 (1875).— Sabanejew, Ann. **216**, 255 (1882). — Anschütz, Ann. **221**, 142 (1883). — Henry, Bull. **42**, 262 (1884). Compt. rend. **97**, 1493 (1883).

[4] Demole, Ber. **11**, 316, 1307 (1878); **12**, 2245 (1879). Bull. **29**, 205 (1878); **34**, 201 (1880). —Michael, Ber. **16**, 2499 (1883). — G. Wagner, Ber. **21**, 3356 (1888).

Sie spalten leicht Halogenwasserstoff ab, um in die unsymmetrischen Dihalogenderivate des Aethylens überzugehen (s. S. 553). — Chloräthylenchlorid[1] $CH_2Cl \cdot CHCl_2$ (Vinyltrichlorid, $\omega\omega_2'$-Trichloräthan)' findet sich unter den Nebenprodukten der Chloralfabrikation; es siedet bei 114° und besitzt bei 9° das spec. Gew. 1·458. — Bromäthylenbromid[2] $CH_2Br \cdot CHBr_2$ siedet bei 188° und besitzt bei 18° das spec. Gew. 2·619.

Das Chlorderivat der zweiten Form — Chloräthylidenchlorid[3] $CH_3 \cdot CCl_3$ (Methylchloroform, ω Trichloräthan) — wird durch Chlorirung von Aethylidenchlorid erhalten, siedet bei 74° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·346; durch Einwirkung von alkoholischem Kali wird es in Essigsäure übergeführt. — Die entsprechende Jodverbindung — Methyljodoform[4] $CH_3 \cdot CJ_3$ — entsteht daraus durch Einwirkung von Aluminiumjodid, bildet gelbe Oktaëder und schmilzt bei 95° unter Zersetzung.

Trihalogenderivate des Aethylens sind nur in einer Modification:

$$CHX:CX_2$$

denkbar; zu diesen Verbindungen gelangt man vom Acetylen aus, indem man den Halogenadditionsprodukten desselben (s. S. 555) Halogenwasserstoff entzieht:

$$CH:CH + 2Cl_2 \;=\; CHCl_2 \cdot CHCl_2; \qquad CHCl_2 \cdot CHCl_2 - HCl \;=\; CHCl:CCl_2,$$

oder von den Dihalogenderivaten des Aethylens (S. 553), indem man sie gleichfalls zunächst mit Halogen verbindet und dann wieder Halogenwasserstoff abspaltet:

$$CH_2:CBr_2 + Br_2 \;=\; CH_2Br \cdot CBr_3; \qquad CH_2Br \cdot CBr_3 - HBr \;=\; CHBr:CBr_2.$$

Trichloräthylen[5] $CHCl:CCl_2$ siedet bei 87—88°. — Etwas genauer untersucht ist das Tribromäthylen[6] $CHBr:CBr_2$, welches bei 163—164° siedet und bei 20° das spec. Gew. 2·708 besitzt; ähnlich dem unsymmetrischem Dibromäthylen (S. 553) geht es durch Absorption von Sauerstoff in Dibromacetylbromid $CHBr_2 \cdot COBr$ über.

Unter den Trihalogenderivaten des Propans sind die Verbindungen von der Structur

$$CH_2X \cdot CHX \cdot CH_2X$$

hervorzuheben. Da die Stellung ihrer Halogenatome der Stellung der Hydroxylgruppen im Glycerin $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$ entspricht, so sind sie aus dem Glycerin gewinnbar, indem man seine Hydroxylgruppen gegen Halogenatome austauscht; zwei Hydroxylgruppen werden bereits bei der Einwirkung von concentrirten Halogenwasserstoffsäuren auf Glycerin ausgewechselt; in den so entstehenden Di-

[1] Regnault, Ann. ch. [2] **69**, 153, 159 (1838). — Krämer, Ber. **3**, 261 (1870). — Pierre, Ann. **80**, 127 (1851). — Schiff, Ann. **220**, 97 (1883). — Brunner u. Brandenburg, Ber. **10**, 1496 (1877); **11**, 61 (1878). — Staedel, Ber. **15**, 2563 (1882). — Engel, Compt. rend. **104**, 1624 (1887).

[2] Wurtz, Ann. **104**, 243 (1857). — Simpson, Jb. **1857**, 461. — Caventou, Ann. **120**, 323 (1861). — Glöckner, Ann. Suppl. **7**, 108 (1869). — Tawildarow, Ann. **176**, 21 (1875). — Anschütz, Ann. **221**, 138 (1883). — Henry, Bull. **42**, 262 (1884). Compt. rend. **97**, 1493 (1883).

[3] Regnault, Ann. **33**, 319 (1840). — Pierre, Ann. **80**, 127 (1851). — Forcrand, Ann. ch. [5] **28**, 25 (1883). — Staedel, Ber. **15**, 2563 (1882).

[4] de Boissieu, Ber. **21c**, 607 (1888).

[5] E. Fischer, Ztschr. Chem. **1864**, 268. — Berthelot u. Jungfleisch, Ann. Suppl. **7**, 255 (1870). — Paternò u. Oglialoro, Ber. **7**, 81 (1874).

[6] Lennox, Ann. **122**, 125 (1862). — Sabanejew, Ann. **178**, 114, 122 (1873). — Sabanejew u. Dworkowitsch, Ann. **216**, 279 (1882). — Demole, Bull. **29**, 207 (1878). Ber. **11**, 318 (1878).

halogenhydrinen ersetzt man das letzte Hydroxyl durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid bezw. -bromid:

$$(CH_2Cl)_2CH\cdot OH + PCl_5 = (CH_2Cl)_2CHCl + POCl_3 + HCl.$$

Dieser Beziehung wegen bezeichnet man die Verbindungen als Glycerylhalogenide. Sie entstehen ferner aus den Allylhalogenen durch Vereinigung mit den Halogenen:

$$CH_2:CH\cdot CH_2Br + Br_2 = CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2Br.$$

Glyceryltrichlorid[1] $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$ (Trichlorhydrin, Allyltrichlorid, $\omega\alpha\omega'$-Trichlorpropan) kann auch (neben Isomeren) durch Chlorirung von Propylenchlorid mittelst Chlorjod erhalten werden; es siedet bei 155°, besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·41 und riecht ähnlich dem Chloral. Durch Erhitzen mit Wasser liefert es Glycerin, durch Einwirkung von alkoholischem Kali Propargyläthyläther $CH:C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (vgl. S. 484). — Glyceryltribromid[2] $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ (Tribromhydrin) erstarrt in der Kälte krystallinisch, schmilzt dann bei +16°, siedet bei 219—220° und besitzt das spec. Gew. 2·436 bei 23°. — Glyceryltrijodid ist als solches nicht bekannt; seine vorübergehende Entstehung wird bei der Bildung von Allyljodid aus Glycerin durch Einwirkung von Jodwasserstoff (vgl. S. 188 und 472) angenommen.

V. Polyhalogenderivate.

Für Tetrahalogenderivate des Aethans ergeben sich die beiden Structurfälle:

$$CHX_2\cdot CHX_2 \quad \text{und} \quad CH_2X\cdot CX_3.$$

Die der ersten Formel entsprechenden, symmetrisch constituirten Verbindungen entstehen durch Addition der Halogene an Acetylen. — Acetylentetrachlorid[3] $CHCl_2\cdot CHCl_2$ ($\omega_2\omega_2'$ Tetrachloräthan) siedet bei 147° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·614. — Acetylentetrabromid[4] $CHBr_2\cdot CHBr_2$ ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, die einen an Campher und Chloroform erinnernden Geruch besitzt, sich an der Luft unter Anziehung von Feuchtigkeit trübt und nicht bei gewöhnlichem Druck für sich destillirt, dagegen mit Wasserdampf ohne Zersetzung übergetrieben werden kann; unter 12 mm Druck liegt der Siedepunkt bei 114°, das spec. Gew. beträgt 2·971 bei 18°.

Unsymmetrisches ($\omega\omega_3'$) Tetrachloräthan[5] $CH_2Cl\cdot CCl_3$ ist durch Chloriren von Chloräthylenchlorid erhalten worden, siedet bei 130° und besitzt bei 0°

---

[1] Carius, Ann. **124**, 223 Anm. (1862). — Oppenheim, Ann. **133**, 383 (1864). — Pfeffer u. Fittig, Ann. **135**, 359 (1865). — Baeyer, Ann. **138**, 196 (1866). — Berthelot, Ann. **155**, 105 (1870). — Friedel u. Silva, Compt. rend. **74**, 808 (1872); **76**, 1596 (1873).

[2] Berthelot u. Luca, Ann. **101**, 76 (1857). — Wurtz, Ann. **102**, 339; **104**, 247 (1857). — Henry, Ann. **154**, 368 (1870). — Henry, Berthelot, Ann. **156**, 343 (1870). — Tollens, Ann. **156**, 168 (1870).

[3] Berthelot u. Jungfleisch, Ann. Suppl. **7**, 254 (1870). — Paternò u. Pisati, J. pr. [2] **4**, 176 (1871). — Staedel, Ber. **15**, 2563 (1882). — Colson u. Gautier, Compt rend. **102**, 1076 (1886).

[4] Reboul, Ann. **124**, 269 (1862). — Sabanejew, Ann. **178**, 112, 121 (1875); **216**, 255 (1882). — Bourgoin, Ann. ch. [5] **4**, 423 (1875). — Anschütz, Ann. **221**, 138 (1883). — Wójzik, Ber. **16**, 2891 (1883).

[5] Laurent, Ann. **22**, 293 (1837). — Regnault, Ann. ch. [2] **69**, 162 (1838). — Pierre, Ann. **80**, 130 (1851). — Geuther u. Brockhoff, J. pr. [2] **7**, 112 (1873). — Staedel, Ber. **15**, 2563 (1882). Ann. **195**, 187 (1878).

das spec. Gew. 1·612. — Unsymmetrisches Tetrabromäthan[1] $CH_2Br \cdot CBr_3$ erstarrt im Kältegemisch, siedet unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung, unter 14 mm bei 104° und besitzt bei 18° das spec. Gew. 2·929; man gewinnt es durch Vereinigung von unsymmetrischem Dibromäthylen mit Brom.

Unter den höheren Halogenderivaten lenken besonders diejenigen die Aufmerksamkeit auf sich, welche aus den Kohlenwasserstoffen durch Vertretung sämmtlicher Wasserstoffatome hervorgehen, demnach lediglich aus Kohlenstoff und Halogen bestehen. Von diesen „Perhalogenderivaten" der aliphatischen Kohlenwasserstoffe sind der Vierfach-Chlorkohlenstoff und seine Analoga als Methanderivate schon S. 541—543 beschrieben.

Die Perhalogenderivate des Aethans C_2X_6 entstehen, wie zu erwarten ist, durch erschöpfende Chlorirung[2] bezw. Bromirung[3] der niederen Halogenderivate des Aethans (C_2H_5Cl, $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_2Br_4$ etc.). Aber sie bilden sich auch aus Derivaten des Methans durch Synthese — so Perchloräthan aus Tetrachlormethan durch Erhitzen mit molecularem Silber (vgl. S. 542), aus Chloroformdampf beim Durchleiten durch ein dunkelrothglühendes Rohr[4] —, ferner aus Verbindungen höherer Reihen bei durchgreifender Halogenirung (vgl. S. 557) durch Spaltung der Kohlenstoffkette. **Perchloräthan**[5] C_2Cl_6 stellt farblose Krystalle von campherähnlichem Geruch dar; es schmilzt bei 184°; sein Siedepunkt liegt dem Schmelzpunkt so nahe, dass es unter gewöhnlichem Druck ohne zu schmelzen verdampft; unter einem Druck von 1000 mm siedet es bei 196—197°. Beim Erhitzen mit Kali auf 200° entsteht Oxalsäure $CO_2H \cdot CO_2H$. Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff, alkoholischem Kaliumsulfhydrat, durch Erhitzen mit Silber auf 280° oder durch Erhitzen für sich auf Rothgluth wird es in Perchloräthylen übergeführt. Durch Erhitzen mit Antimonpentachlorid auf etwa 450° wird es vollständig in Tetrachlormethan umgewandelt. — **Perbromäthan**[6] C_2Br_6 bildet durchsichtige prismatische Krystalle, ist in Alkohol und Aether schwer, in Schwefelkohlenstoff leicht löslich und zersetzt sich, ohne vorher zu schmelzen, bei etwa 200° in Brom und Perbromäthylen.

Die Perhalogenderivate des Aethylens entstehen aus denjenigen des Aethans, wie eben bemerkt, durch Entziehung von Halogen; andererseits können sie wieder durch Aufnahme von Halogen in die gesättigten Verbindungen übergehen —

---

[1] Lennox, Ann. **122**, 124 (1862). — Sabanejew, Ann. **216**, 255 (1882). — Anschütz, Ann. **221**, 140 (1883).

[2] Faraday, Ann. ch. [2] **18**, 48 (1821). — Regnault, Ann. ch. [2] **69**, 165 (1838). Ann. **33**, 328 (1840). — Hübner u. Müller, Ztschr. Chem. **1870**, 328.

[3] Reboul, Ann. **124**, 271 (1862).

[4] Ramsay u. Young, Jb. **1886**, 628.

[5] Hahn, Ber. **11**, 1735 (1878). — Schröder, Ber. **13**, 1070 (1880). — Berthelot, Ann. **109**, 121 (1859). — Geuther, Ann. **107**, 212 (1858); **111**, 174 (1858). — Armstrong, J. pr. [2] **1**, 251 (1870). — Geuther u. Brockhoff, J. pr. [2] **7**, 107 (1873). — Prudhomme, Ann. **156**, 342 (1870). — Hartmann, Ber. **24**, 1023 (1891).

[6] Reboul, Ann. **124**, 271 (1862).

Perchloräthylen in Perchloräthan durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte, Perbromäthylen in Perbromäthan durch Erhitzen mit Brom auf 100°. — Perchloräthylen[1] C_2Cl_4 ist flüssig, siedet bei 121° und besitzt bei 9° das spec. Gew. 1·631. — Perbromäthylen[2] C_2Br_4 krystallisirt in Tafeln, riecht aromatisch und schmilzt bei 53°; da es sich so leicht aus Perbromäthan bildet (vgl. S. 556), so erhält man es sehr häufig als Produkt energischer Bromirungen.

Perchlorpropan[3] C_3Cl_8 ist aus Trichlorhydrin und aus Isobutylchlorid durch durchgreifende Chlorirung erhalten worden; es stellt eine blättrige Krystallmasse dar, riecht campherähnlich, ist in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt gegen 160° und siedet bei 268—269°. Beim längeren Erhitzen auf 300° spaltet es sich in Perchloräthylen C_2Cl_4 und Tetrachlormethan CCl_4.

Das letzterwähnte Verhalten lässt schon für das Perchlorpropan eine Tendenz erkennen, in einfachere und augenscheinlich beständigere Perchlorderivate zu zerfallen; es kann daher nicht befremden, dass es nicht gelungen ist, die Perchlorderivate der höheren Grubengas-Homologen zu gewinnen. Man erhält bei durchgreifender Chlorirung[4] (vgl. S. 129) auch aus den Verbindungen der höheren Reihen theils durch Spaltung die schon besprochenen einfacheren Perchlorderivate (CCl_4, C_2Cl_6, C_2Cl_4), theils durch Condensation solche der aromatischen Kohlenwasserstoffe (C_6Cl_6 etc.).

Ein Perchlorderivat eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs der 4. Reihe indess wird noch häufig bei energischen Chlorirungen erhalten. Es ist dies das **Perchlormesol**[5] C_4Cl_6, welches aus Alkohol in farblosen glänzenden Prismen krystallisirt, bei 39° schmilzt und bei 283—284° fast unzersetzt siedet. Man besitzt keine sicheren Anhaltspunkte zur Beurtheilung seiner Constitution; doch liegt es nahe, in Rücksicht auf die zu seiner Bildung bestehende Tendenz diesen Körper als analog constituirt aufzufassen wie den in pyrogenetischen Processen sich so häufig bildenden Kohlenwasserstoff C_4H_6 (das Divinyl, Erythren etc., vgl. S. 464—465):

$$CCl_2:CCl\cdot CCl:CCl_2.$$

Die Reihe der den Paraffinen entsprechenden Perbromderivate schliesst schon mit dem Perbromäthan ab. Bei energischer Bromirung[6] zerfällt Propan in Perbrommethan und Perbromäthan bezw. Perbromäthylen. Eine ungesättigte Bromkohlenstoffverbindung C_6Br_8 ist durch Bromirung von Hexyljodid (aus Mannit) erhalten; sie krystallisirt in wasserhellen Prismen, wird von alkoholischem Kali unter Bildung von Bromkalium und huminartigen Substanzen zersetzt und spaltet sich gegen 200°, ohne vorher zu schmelzen, in Brom und Perbrombenzol C_6Br_6.

---

[1] Faraday, Ann. ch. [2] **18**, 53 (1821). — Regnault, Ann. **33**, 325, 333 (1840). — Geuther, Ann. **107**, 212 (1858); **111**, 175 (1858). — Prudhomme, Ann. **156**, 342 (1870). — Schiff, Ann. **220**, 97 (1883). — Bourgoin, Ann. ch. [5] **6**, 142 (1875). — Geuther u. Fischer, Ztschr. Chem. **1864**, 269. — Geuther u. Brockhoff, J. pr. [2] **7**, 102 (1873). — H. Goldschmidt, Ber. **14**, 929 (1881).

[2] Löwig, Pogg. **16**, 377 (1829). — Lennox, Ann. **122**, 126 (1862). — Reboul, Ann. **124**, 271 (1862). — Höland, Ann. **240**, 237 (1887). — Wahl, Ber. **11**, 2238 (1878).

[3] Krafft u. Merz, Ber. **8**, 1298 (1875).

[4] Vgl. auch Hartmann, Ber. **10**, 1011 (1891).

[5] Krafft, Ber. **10**, 801 (1877). — Vgl. auch C. Hoffmann, Ber. **22**, 1270 (1889). — Hartmann, Ber. **24**, 1022 (1891).

[6] Merz u. Weith, Ber. **11**, 2241, 2244 (1878).

Zwanzigstes Kapitel.

Zweiwerthige Alkohole und Mercaptane und ihre Derivate.

(Acetale. Glykole und Alkylenoxyde. Zweiwerthige Mercaptane, Sulfide und Sulfone (Mercaptale, Mercaptole, Sulfonal). Zweiwerthige Sulfosäuren. Halbgeschwefelte Glykole. Oxysulfosäuren.)

Werden zwei Wasserstoffatome eines Kohlenwasserstoffmoleculs durch Hydroxylgruppen vertreten, so entstehen die zweiwerthigen Alkohole. Entsprechend der S. 543 für Dihalogenderivate getroffenen Eintheilung werden auch hier drei Gruppen von einander zu sondern sein, je nachdem die beiden Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom oder an zwei benachbarten oder endlich an zwei von einander getrennten Kohlenstoffatomen haften. Allein es muss gleich vorausgeschickt werden, dass die zweiwerthigen Alkohole der ersten Gruppe, welche durch Formeln wie

$$CH_2\langle{}^{OH}_{OH} \qquad (CH_3)_2C\langle{}^{OH}_{OH} \qquad \text{etc.}$$

ausgedrückt würden, nur in Gestalt von Derivaten bekannt, für sich dagegen nicht existenzfähig sind. Bei dem Versuch, sie zu isoliren, erhält man statt dessen stets dnrch Abspaltung von Wasser Aldehyde oder Ketone:

$$CH_3 \cdot CH(OH)_2 - H_2O = CH_3 \cdot CHO,$$
$$(CH_3)_2C(OH)_2 - H_2O = (CH_3)_2CO.$$

Mehrere Hydroxylgruppen können im Allgemeinen nicht neben einander an einem und demselben Kohlenstoffatom sich halten; nur in Ausnahmefällen, wenn das Molecül mit elektronegativen Bestandtheilen beladen ist (vgl. Chloral und Mesoxalsäure), scheint der Complex $>C\langle{}^{OH}_{OH}$ beständig zu sein.

Man kennt dagegen durchaus beständige ätherartige und esterartige Derivate dieser hypothetischen Alkohole, welche anstatt der Hydroxylwasserstoffatome Alkyl- oder Acylradicale enthalten, wie

$$CH_2\langle{}^{O \cdot CH_3}_{O \cdot CH_3}, \qquad CH_3 \cdot CH\langle{}^{O \cdot CO \cdot CH_3}_{O \cdot CO \cdot CH_3}.$$

Die Alkylderivate dieser Art werden als „Acetale“ bezeichnet.

Der einfachste, für sich beständige zweiwerthige Alkohol ist demnach der Aethylenalkohol

$$CH_2(OH)-CH_2(OH),$$

welcher gewöhnlicher Glykol genannt wird; man bezeichnet daher in der Regel die zweiwerthigen Alkohole überhaupt als „Glykole“.

I. Acetale und ihnen entsprechende Säurederivate $R \cdot CH(O \cdot R^I)_2$.

Schon bei der Besprechung der Aldehyde (S. 394) ist die Bildung dieser Verbindungen aus Aldehyden durch Vereinigung mit Alkoholen bezw. Säureanhydriden erwähnt.

Zur Gewinnung von Methylenverbindungen $CH_2(O \cdot R)_2$ ist diese Methode nicht verwendbar, da man mit Formaldehyd nur in wässriger Lösung arbeiten kann; man kann indess zu diesen Verbindungen durch Umsetzung zwischen Methylenchlorid (bezw. -jodid) und Natriumalkoholaten[1] oder Silbersalzen von Säuren gelangen:

$$CH_2Cl_2 + 2\,NaO \cdot C_2H_5 = CH_2(O \cdot C_2H_5)_2 + 2\,NaCl\,;$$
$$CH_2J_2 + 2\,AgO \cdot CO \cdot CH_3 = CH_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 + 2\,AgJ\,.$$

Acetale entstehen ferner sehr häufig bei der Oxydation von Alkoholen (vgl. S. 307), z. B. $CH_2(O \cdot CH_3)_2$ aus $CH_3(OH)$, indem der zunächst sich bildende Aldehyd sich gleich im Augenblick des Entstehens mit noch unverändertem Alkohol vereinigt.

Aus dem Reactionsprodukt von Salzsäure auf Acetaldehyd — dem Aethylidenoxychlorid (vgl. S. 394—395) — erhält man durch Einwirkung von alkoholhaltigen Natriumalkoholaten anhydridartige Derivate der Acetale[2]:

$$\begin{matrix} CH_3-CH\!\!<^{Cl} \\ \quad\quad >O \\ CH_3-CH\!\!<_{Cl} \end{matrix} + 2\,NaO \cdot C_2H_5 = 2\,NaCl + \begin{matrix} CH_3-CH\!\!<^{O \cdot C_2H_5} \\ \quad\quad >O \\ CH_3-CH\!\!<_{O \cdot C_2H_5} \end{matrix}\,;$$

diese Verbindungen sind sehr unbeständig und zerfallen allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Aldehyd und Acetale:

$$\begin{matrix} CH_3-CH\!\!<^{O \cdot C_2H_5} \\ \quad\quad >O \\ CH_3-CH\!\!<_{O \cdot C_2H_5} \end{matrix} = CH_3 \cdot CH\!\!<^{O \cdot C_2H_5}_{O \cdot C_2H_5} + CH_3 \cdot CHO\,.$$

Auch analoge Säurederivate[3] sind darstellbar:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CH\!\!<^{Cl} \\ \quad\quad >O \\ CH_3 \cdot CH\!\!<_{Cl} \end{matrix} + 2\,NaO \cdot CO \cdot CH_3 = 2\,NaCl + \begin{matrix} CH_3 \cdot CH\!\!<^{O \cdot CO \cdot CH_3} \\ \quad\quad >O \\ CH_3 \cdot CH\!\!<_{O \cdot CO \cdot CH_3} \end{matrix}\,.$$

In den Verbindungen, welche durch Vereinigung von Aldehyden mit Säurechloriden entstehen (vgl. S. 395), lässt sich das Chloratom bei der Umsetzung mit Alkalisalzen oder Silbersalzen von Säuren durch ein Säureradical ersetzen[4]; auf diese Weise kann man zu gemischten Verbindungen mit zwei verschiedenen Säureradicalen gelangen:

$$CH_3 \cdot CH\!\!<^{Cl}_{O \cdot CO \cdot CH_3} + AgO \cdot CO \cdot C_2H_5 = AgCl + CH_3 \cdot CH\!\!<^{O \cdot CO \cdot C_2H_5}_{O \cdot CO \cdot CH_3}\,.$$

---

[1] Vgl. besonders ARNHOLD, Ann. **240**, 197 (1887).

[2] GEUTHER u. LAATSCH, Ann. **218**, 25 (1883).

[3] GEUTHER, Ann. **226**, 223 (1884).

[4] SCHIFF, Ber. **9**, 306 (1876). — GEUTHER u. RÜPENCAMP, Ann. **225**, 273 (1884).

Tabelle Nr. 31.

Name	Formel	Siedepunkt	Spec. Gew.
Alkoholderivate.			
Methylal[1—5]	$CH_2(O\cdot CH_3)_2$	42°	0·854 (20°)
Diäthylmethylal[5—7]	$CH_2(O\cdot C_2H_5)_2$	87°	0·834 (20°)
Dipropylmethylal[5]	$CH_2(O\cdot C_3H_7)_2$	137°	0·834 (20°)
Diisopropylmethylal[5]	$CH_2(O\cdot C_3H_7)_2$	118°	0·831 (20°)
Diisobutylmethylal[5,6]	$CH_2(O\cdot C_4H_9)_2$	164°	0·824 (20°)
Diisoamylmethylal[5]	$CH_2(O\cdot C_5H_{11})_2$	207°	0·835 (20°)
Dioctylmethylal[5]	$CH_2(O\cdot C_8H_{17})_2$	über 360°	0·846 (20°)
Dimethylacetal[9—12]	$CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$	63°	0·865 (22°)
Diäthylacetal[8,13—17]	$CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$	104°	0·831 (20°)
Dipropylacetal[17]	$CH_3\cdot CH(O\cdot C_3H_7)_2$	147°	0·825 (22°)
Diisobutylacetal[17,18]	$CH_3\cdot CH(O\cdot C_4H_9)_2$	170°	0·816 (22°)
Diisoamylacetal[10,18]	$CH_3\cdot CH(O\cdot C_5H_{11})_2$	211°	0·835 (15°)
Säurederivate.			
Methylendiacetat[19]	$CH_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$	170°	—
Aethylidendiacetat[20—23]	$CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$	169°	1·073 (15°)
Aethylidendipropionat[23]	$CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_2H_5)_2$	192°	1·020 (15°)
Aethylidendibutyrat[23]	$CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_3H_7)_2$	215°	0·985 (15°)
Aethylidendiisovalerianat[23]	$CH_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_4H_9)_2$	225°	0·947 (15°)

Citate zu der Tabelle Nr. 31: [1] Kane, Ann. **19**, 175 (1836). — [2] Malaguti, Ann. **32**, 55 (1839). — [3] Rénard, Ann. ch. [5] **17**, 290 (1879). — [4] Brühl, Ann. **203**, 12, 25 (1880). — [5] Arnhold, Ann. **240**, 197 (1887). — [6] Greene, Chem. News **50**, 75 (1884). — [7] Pratesi, Ber. **16**, 1870 (1883). — [8] Gorbow u. Kessler, Ber. **20c**, 778 (1887). — [9] Dancer, Ann. **132**, 240 (1864). — [10] Alsberg, Jb. **1864**, 485. — [11] Geuther u. Bachmann, Ann. **218**, 44 (1883). — [12] R. Schiff, Ann. **220**, 104 (1883). — [13] Liebig, Ann. **5**, 25 (1833); **14**, 156 (1835). — [14] Stas, Ann. **64**, 322 (1848). — [15] Geuther, Ann. **126**, 62 (1862). — [16] Wurtz u. Frapolli, Ann. ch. [3] **56**, 139 (1859). — [17] Engel u. Girard, Compt. rend. **90**, 692; **91**, 629 (1880). — [18] Claus u. Trainer, Ber. **19**, 3006 (1886). — [19] Butlerow, Ann. **107**, 111 (1858); **111**, 243 (1859). — [20] Geuther, Ann. **106**, 249 (1858). — [21] Schiff, Ber. **9**, 306 (1876). — [22] Franchimont, Rec. trav. chim. **1**, 248 (1882). — [23] Geuther u. Rübencamp, Ann. **225**, 273 (1884).

Die Acetale sind unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten von aromatischem Geruch; in Wasser sind die niederen Glieder nicht unbeträchtlich löslich. Sie sind gegen wässrige Alkalien bei Siedehitze beständig[1], werden dagegen von wässrigen Säuren leicht in Aldehyd und Alkohol gespalten[2]. Die ihnen entsprechenden Säurederivate werden langsam schon durch Einwirkung von Wasser, rascher durch Alkalien in Aldehyde und Säuren zerlegt.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Acetale beim Erhitzen mit überschüssigen Alkoholen[3]; es kann hierbei ein kohlenstoffreicherer Alkylrest durch einen kohlenstoff-

[1] Girard, Compt. rend. **91**, 630 (1880). [2] Grodzki, Ber. **16**, 512 (1883).
[3] Geuther u. Bachmann, Ann. **218**, 44 (1883).

ärmeren ersetzt, so z. B. Diäthylacetal $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ durch Erhitzen mit Methylalkohol fast vollständig in Dimethylacetal $CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$ übergeführt werden, während umgekehrt Dimethylacetal beim Erhitzen mit überschüssigem Aethylalkohol fast unverändert bleibt.

Die Tabelle Nr. 31 giebt eine Uebersicht über einige vom Formaldehyd und Acetaldehyd sich ableitende Verbindungen dieser Gruppe. Unter den einzelnen Gliedern ist das durch Oxydation von Methylalkohol leicht gewinnbare Methylal $CH_2(O \cdot CH_3)_2$ (in etwa 3 Th. Wasser löslich), hervorzuheben, welches häufig für Condensationsreactionen benutzt wird; dieselben verlaufen ebenso, als wenn man Formaldehyd angewendet hätte. Mit Formaldehyd selbst kann man ja nur in wässriger Lösung arbeiten; daher ist es wichtig, in dem Methylal einen Ersatz desselben für Reactionen zu besitzen, bei denen die Gegenwart von Wasser ausgeschlossen werden muss. — Das Dimethylacetal $CH_3 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$ findet sich im rohen Holzgeist (vgl. S. 169), das gewöhnliche Acetal $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ in dem durch Kohle filtrirten Rohspiritus.

II. Das Aethylenglykol und seine eigentlichen Homologen. (α-Glykole.)

Bildungsweisen.

Die Glykole sind von Wurtz entdeckt. Er erhielt das Aethylenglykol und seine nächsten Homologen, indem er die Halogenadditionsprodukte der Alkylene zunächst mit essigsaurem Silber umsetzte:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + 2\,AgO \cdot CO \cdot CH_3 = 2\,AgBr + \begin{matrix} CH_2-O \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2-O \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$$

und darauf die entstandenen Essigester durch Alkalien verseifte:

$$\begin{matrix} CH_2-O \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2-O \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix} + 2\,KOH = \begin{matrix} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot OH \end{matrix} + 2\,KO \cdot CO \cdot CH_3 .$$

Seine Untersuchungen über die Glykole fasste Wurtz in einer 1859 erschienenen Abhandlung[1] zusammen, welche nicht allein durch die Fülle neuen thatsächlichen Materials ungewöhnlichen Einfluss auf die Kenntniss der organischen Verbindungen gewann; die Natur und Bedeutung der mehratomigen Radicale wurden im Anschluss an die Chemie der Glykole und unter Berücksichtigung ihrer Zwischenstellung zwischen den einwerthigen Alkoholen und dem dreiwerthigen Glycerin mit solcher Klarheit erörtert, dass zumal für die Entwickelung der Theorien eine mächtige Förderung nicht ausbleiben konnte.

Der von Wurtz vorgezeichnete Weg wird auch heute meist zur Gewinnung der Glykole eingeschlagen, wenn auch gewöhnlich unter Benutzung einiger Modificationen. Man kann das Silberacetat durch Kalium-

[1] Ann. ch [3] 55, 400.

acetat ersetzen; setzt man z. B. Aethylenbromid mit Kaliumacetat in Gegenwart von wasserhaltigem Alkohol um, so erhält man das Monoacetat des Glykols $CH_2(OH)\cdot CH_2(O\cdot CO\cdot CH_3)$, welches dann der Verseifung unterworfen werden kann. Einfacher und direct führt man die Alkylenbromide durch Kochen mit einer verdünnten wässrigen Lösung von Kaliumcarbonat in Glykole über (vgl. S. 566 die Darstellung des Aethylenglykols). Immerhin wird der Verlauf dieser Reactionen durch Nebenreactionen ungünstig beeinflusst (vgl. S. 548—549); und da auch die Isolirung der Glykole aus dem Reactionsgemisch ziemlich umständlich ist, so bleibt die Gewinnung grösserer Mengen noch immer mühsam.

Von den Alkylenen gelangt man direct zu den Glykolen durch Oxydation mit schwacher Kaliumpermanganat-Lösung[1] (vgl. S. 446).

Zweifach secundäre Glykole entstehen aus Aldehyden[2], wenn dieselben mit alkoholischem Kali behandelt werden (vgl. S. 396); ein Theil des Aldehyds wird zur entsprechenden Säure oxydirt, ein anderer erleidet eine Reduction, welche unter Verkettung zweier Molecüle zur Bildung eines Glykols führt, z. B.:

$$3\,C_3H_7\cdot CHO + KOH = C_3H_7\cdot CO\cdot OK + \begin{array}{l} C_3H_7\cdot CH(OH) \\ \quad\;| \\ C_3H_7\cdot CH(OH) \end{array}.$$

Auch auf Gemische von zwei Aldehyden lässt sich diese Reaction anwenden; man erhält z. B. aus einem Gemisch von Acet- und Isobutyraldehyd das Methyl-isopropyl-glykol $\begin{array}{l} CH_3—CH(OH) \\ \qquad\;\;| \\ C_3H_7—CH(OH) \end{array}$.

Ganz analog ist die Bildung zweifach tertiärer Glykole bei der Reduction von Ketonen mit Natrium in Gegenwart von Wasser[3] (vgl. S. 387):

$$2(CH_3)_2CO + 2H = \begin{array}{l} (CH_3)_2C(OH) \\ \qquad\;| \\ (CH_3)_2C(OH) \end{array};$$

die so entstehenden Glykole werden als „Pinakone“ bezeichnet.

Allgemeine Charakteristik.

Die Glykole der niederen Reihen sind farblose, schwer flüchtige, etwas zähflüssige, geruchlose Flüssigkeiten von süssem Geschmack, die unzersetzt destillirt werden können. Mit Wasser und Alkohol sind sie mischbar, in Aether zwar auch löslich, aber nicht in jedem Verhältniss damit mischbar. (Es ist eine allgemeine Erscheinung, dass die Anhäufung von Hydroxylgruppen auf die Löslichkeit in Wasser befördernd, auf die Löslichkeit in Aether dagegen vermindernd einwirkt. Auch findet

[1] G. WAGNER, Ber. **21**, 1230 (1888).

[2] FOSSEK, Monatsh. **4**, 663 (1883); **5**, 119 (1884). — SWOBODA u. FOSSEK, Monatsh. **11**, 383 (1890).

[3] Vgl. z. B. KURTZ, Ann. **161**, 215 (1871). — WISLICENUS, Ann. **219**, 309 (1883).

man in der Regel, dass Körper von süssem Geschmack in Wasser leicht, in Aether schwer löslich sind.)

Die aus den Aldehyden und Ketonen gewinnbaren disecundären und ditertiären Glykole sind meist krystallisirbar und in kaltem Wasser nicht ganz leicht (die hochmolecularen gar nicht) löslich.

Das chemische Verhalten der Glykole wird durch die charakteristischen Reactionen der alkoholischen Hydroxylgruppen bestimmt. Die Hydroxylwasserstoffatome sind nach den gebräuchlichen Methoden durch Alkalimetalle, Alkylreste und Säurereste vertretbar:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot ONa \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2\cdot ONa \\ | \\ CH_2\cdot ONa \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2-O\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2-OH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot O\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \\ | \\ CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2\cdot O\cdot NO_2 \\ | \\ CH_2\cdot O\cdot NO_2 \end{array} \text{ etc.};$$

mit Phosphorpentachlorid erfolgt heftige Reaction, indem beide Hydroxylgruppen durch Chloratome vertreten werden:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{array} + 2PCl_5 = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + 2HCl + 2POCl_3.$$

In manchen Reactionen verhalten sich die beiden Hydroxylgruppen nicht gleichmässig. Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff wird nur die eine Hydroxylgruppe durch Halogen ersetzt:

$$CH_2(OH)\cdot CH_2(OH) + HCl = CH_2(OH)\cdot CH_2Cl + H_2O.$$

Bei der Einwirkung von organischen Säurechloriden[1] wird die eine Hydroxylgruppe acylirt, an Stelle der zweiten Hydroxylgruppe Chlor eingeführt:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{array} + 2\,Cl\cdot CO\cdot CH_3 = \begin{array}{l} CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \\ | \\ CH_2\cdot Cl \end{array} + OH\cdot CO\cdot CH_3 + HCl.$$

Aehnlich verhalten sich alle mehratomigen Alkohole; man bezeichnet diejenigen Derivate derselben, in welchen die Hydroxylgruppen theilweise durch Halogenatome ersetzt sind, als „Halogenhydrine“:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{array} \text{ Aethylenchlorhydrin}; \qquad \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \end{array} \text{ Aethylenacetochlorhydrin}.$$

Ueber das Verhalten der Glykole bei der Oxydation vgl. unter Aethylenglykol (S. 566) und Propylenglykol (S. 568); die höheren Glykole werden durch Oxydation meist in Bruchstücke von geringerer Kohlenstoffzahl gespalten[2].

Zu den Glykolen stehen im Verhältniss innerer Anhydride die „Alkylenoxyde“:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{array} \text{ Aethylenglykol}; \qquad \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}\!\!>\!O \text{ Aethylenoxyd}.$$

[1] Lourenço, Ann. ch. [3] **67**, 259 (1863).

[2] Vgl. z. B. Grabowsky u. Saytzew, Ann. **179**, 332 (1875).

Man gewinnt sie aus den den Glykolen entsprechenden Chlorhydrinen durch Einwirkung von Alkalien:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot Cl \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{matrix} + KOH = \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + KCl + H_2O\,.$$

Diese den Aldehyden und Ketonen isomeren Alkylenoxyde[1] sind weit flüchtiger als die zugehörigen Glykole; während z. B. das Aethylenglykol erst wenige Grade unterhalb 200° siedet, ist das Aethylenoxyd bei Zimmertemperatur gasförmig, das Propylenoxyd eine Flüssigkeit von der Flüchtigkeit des Aethers.

Das Verhalten der Alkylenoxyde ist sehr eigenthümlich. Obgleich ihr Molecül nur einfache Bindungen aufweist, sie demnach als „gesättigte" Verbindungen aufzufassen sind, besitzen sie eine stark ausgeprägte Neigung zu Additionsreactionen, durch welche der ringförmige Complex geöffnet wird:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} X \\ | \\ Y \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2-OX \\ | \\ CH_2-Y \end{matrix}\,.$$

So vereinigen sie sich mit Wasser zu den Glykolen:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + H\cdot OH = \begin{matrix} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{matrix}\,;$$

während diese Reaction beim Aethylenoxyd und Propylenoxyd mehrstündiges Erhitzen auf 100° erfordert, tritt sie bei einigen Homologen — namentlich solchen, welche ein tertiäres Kohlenstoffatom an das Sauerstoffatom gebunden enthalten, wie z. B. Isobutylenoxyd $(CH_3)_2C\overset{O}{\frown}CH_2$ — schon durch einfaches Zusammenschütteln bei gewöhnlicher Temperatur, zuweilen sogar unter bedeutender Wärmeentwickelung vor sich. — Mit Chlorwasserstoff verbinden sich die Alkylenoxyde in energischer Reaction zu Chlorhydrinen:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + HCl = \begin{matrix} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}\,.$$

Dieses Vereinigungsbestreben ist so gross, dass sie selbst Salze der Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen vermögen und so gewissermassen basische Eigenschaften erlangen; wenn man Aethylenoxyd mit einer concentrirten Lösung von Chlormagnesium einschliesst, so ist am nächsten Tage ein reichlicher Niederschlag von Magnesia entstanden, während sich Glykolchlorhydrin gebildet hat; auch Thonerde, Eisenoxyd, Kupferoxyd werden aus ihren Chloriden abgeschieden. — Mit nascirendem Wasserstoff vereinigen sich die Alkylenoxyde zu einatomigen Alkoholen:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + 2H = \begin{matrix} CH_3-CH\cdot OH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}\,,$$

[1] Vgl. besonders Eltekow, Ber. 16, 395 (1883).

mit Ammoniak[1] zu Amidoderivaten derselben:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + NH_3 = \begin{matrix} CH_2\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot NH_2 \end{matrix}.$$

Diese Additionsreactionen zeigen deutlich, dass der dreigliedrige ringförmige Complex:

$$>C\!-\!C< \text{ (über O verbunden)}$$

eine Atomgruppirung von geringer Beständigkeit darstellt, vermuthlich weil in Folge der räumlichen Verhältnisse der einzelnen Atome eine derartige Vereinigung nicht ohne starke Spannungen zu Stande kommen kann. Man findet ähnliche Verhältnisse bei anderen dreigliedrigen Ringsystemen (vgl. Trimethylen, Bd. II).

Diesem Umstand ist vielleicht auch die auffällige Erscheinung zuzuschreiben, dass die α-Glykole nicht direct durch Wasserentziehung in Alkylenoxyde übergeführt werden können, obgleich sich doch die letzteren als ihre wahren Anhydride dadurch zu erkennen geben, dass sie durch Wasseraufnahme leicht in Glykole verwandelt werden. Vielmehr liefern die Glykole bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel[2], wie z. B. Chlorzink, Aldehyde oder Ketone — also Verbindungen, welche zu ihnen in gar keiner näheren constitutionellen Beziehung stehen; so entsteht Acetaldehyd aus Aethylenglykol, Methyl-isopropyketon aus Trimethyläthylenglykol $(CH_3)_2C(OH)—CH(OH)\cdot CH_3$; die gleiche Umwandlung erleiden die Glykole auch bei längerem Erhitzen mit Wasser[3] unter Druck. Man kann sie sich erklären, wenn man zunächst die Bildung der unbeständigen einwerthigen ungesättigten Alkohole (vgl. S. 476) annimmt:

$$\begin{matrix} HCH\cdot OH \\ | \\ HCH\cdot OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} HCH \\ \| \\ HC—OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix}.$$

Die Tendenz zur Bildung von Ketonen durch Wasserabspaltung führt bei den zweifach-tertiären Glykolen — den Pinakonen — zu einer der merkwürdigsten Reactionen. Offenbar kann bei ihnen ein Reactionsverlauf, wie er eben angenommen wurde, nicht eintreten, weil eben beide Hydroxylgruppen an tertiär gebundenen Kohlenstoffatomen haften. Trotzdem aber wandeln sich die Pinakone mit grösster Leichtigkeit — schon durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure — in Ketone um, welche durch Wanderung eines Alkylrests entstehen und Pinakoline (vgl. S. 419) genannt werden, z. B.:

$$\begin{matrix} (CH_3)_2C(OH) \\ | \\ (CH_3)_2C(OH) \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_3—CO \\ | \\ (CH_3)_3C \end{matrix}.$$

---

[1] Vgl. Wurtz, Ann. **121**, 227 (1862).

[2] Wurtz, Ann. ch. [3] **55**, 423 (1859). — Flawitsky, Ber. **10**, 2240 (1877); **11**, 1256 (1878).

[3] Nevole, Ber. **9**, 448 (1876). — Linnemann, Ann. **192**, 61 (1878).

Einzelne Glieder.

Aethylenglykol[1] $C_2H_6O_2 = CH_2(OH)\cdot CH_2(OH)$ (Aethylenalkohol, auch Glykol schlechthin genannt) siedet bei 195° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·128; in starker Kälte erstarrt es und schmilzt wieder bei —11·5°. Es ist in Aether nur wenig löslich, löst seinerseits Aetzkali mit grösster Leichtigkeit und unter Wärmeentwickelung auf.

Darstellung[2]: 188 g Aethylenbromid werden mit einer Lösung von 138 g Kaliumcarbonat in 1 Liter Wasser am Rückflusskühler gekocht, bis fast alles Aethylenbromid verschwunden ist (10—20 Stunden). Die Lösung wird nun auf dem Wasserbade möglichst stark bis zur Krystallisation des Bromkaliums eingedampft, die rückständige Masse behufs vollständigerer Abscheidung des Bromkaliums darauf mit absolutem Alkohol angerührt. Aus der vom Bromkalium filtrirten alkoholischen Lösung wird zunächst der Alkohol verjagt, der noch etwas salzhaltige Rückstand darauf aus dem Oelbade destillirt, das hierdurch gewonnene Glykol durch Rectificiren gereinigt.

Da das Glykol zwei Gruppen $—CH_2(OH)$ enthält, deren jede in die Aldehydgruppe —CHO oder in die Carboxylgruppe —CO·OH übergehen kann, so erscheinen die folgenden Oxydationsprodukte möglich:

$$\begin{matrix} CHO \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CO\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{matrix}$$

Glykolylaldehyd. — Glykolsäure.

$$\begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CO\cdot OH \\ | \\ CHO \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CO\cdot OH \\ | \\ CO\cdot OH \end{matrix}$$

Glyoxal. — Glyoxylsäure. — Oxalsäure.

In der That sind Glykolsäure, Glyoxylsäure und Oxalsäure als Produkte der Oxydation mit Salpetersäure[3,4] constatirt. Oxalsäure bildet sich auch sehr reichlich beim Erhitzen des Glykols mit festem Kali[3] unter gleichzeitiger Entwickelung von Wasserstoff. Durch Oxydation in alkalischer Lösung mit Bleisuperoxyd[5] entsteht dagegen unter Wasserstoffentwickelung Ameisensäure.

Aether und Ester des Glykols. Glykolmonäthyläther[6] $CH_2(OH)\cdot CH_2(O\cdot C_2H_5)$ ist eine in Wasser ziemlich lösliche, beinahe geruchlose Flüssigkeit, welche bei 134° siedet und bei 13° das spec. Gew. 0·926 besitzt. — Glykoldi-

[1] Wurtz, Ann. ch. [3] **55**, 410 (1859). — Pribram u. Handl, Monatsh. **2**, 673 (1881). — Bouchardat, Compt. rend. **100**, 452 (1885).

[2] Vgl. Atkinson, Ann. **109**, 232 (1859). — Debus, Ann. **110**, 317 (1859). — Demole, Ann. **177**, 45 (1875). — Börnstein, Ber. **9**, 480, 917 (1876). — Letzenmeyer, Ann. **180**, 284 (1875). — Stempnewsky, Ann. **192**, 240 (1878). — Erlenmeyer, Ann. **192**, 246 (1878). — Zeller u. Hüfner, J. pr. [2] **11**, 229 (1875). — Henry, Ann. ch. [4] **27**, 250 Anm. (1872). — Grosheintz, Bull. **31**, 293 (1879). — Bouchardat, Compt. rend. **100**, 452 (1885).

[3] Wurtz, Ann. ch. [3] **55**, 414, 417 (1859). [4] Debus, Ann. **110**, 319 (1859).

[5] Gläser u. Morawski, Monatsh. **10**, 582 (1889).

[6] Demole, Ber. **9**, 745 (1876).

äthyläther[1] $CH_2(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2(O\cdot C_2H_5)$ riecht angenehm ätherisch, siedet bei 124° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 0·799.

Glykoldinitrat[2] $CH_2(O\cdot NO_2)\cdot CH_2(O\cdot NO_2)$ ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit, welche bei —15° flüssig bleibt, in Wasser unlöslich ist, bei 5° das spec. Gew. 1·484 besitzt und durch Schlag explodirt.

Glykolmonacetat[3] $CH_2(OH)\cdot CH_2(O\cdot CO\cdot CH_3)$ ist eine ölige, mit Wasser mischbare Flüssigkeit; ihr Siedepunkt liegt bei 182°. — **Glykoldiacetat**[4] $CH_2(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2(O\cdot CO\cdot CH_3)$ bedarf bei 22° 7 Vol. Wasser zur Lösung, siedet bei 186—187° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·128.

Aethylenoxyd[5] $C_2H_4O = CH_2\overset{O}{\diagup\!\!-\!\!\diagdown}CH_2$ siedet bei + 14° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 0·894. Mit Wasser ist es in jedem Verhältniss mischbar. Mit Phosphorpentachlorid reagirt es unter Bildung von Aethylenchlorid, mit Phosphoniumjodid unter Bildung von Aethylenjodid. Bei längerem Stehen mit kleinen Mengen von Chlorzink oder Aetzkali geht es in eine polymere krystallinische, bei 56° schmelzende Modification über.

Es ist schon S. 564 erwähnt worden, dass Aethylenoxyd beim Erhitzen mit Wasser durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser Glykol bildet; allein daneben entsteht eine ganze Reihe von höher molecularen Verbindungen, welche Sauerstoff theils in ätherartiger, theils in alkoholartiger Form gebunden enthalten und sich bilden, indem 2, 3 oder mehr Molecüle Aethylenoxyd sich mit einem Wassermolecül vereinigen. Diese **Polyäthylenalkohole**[6] von der allgemeinen Zusammensetzung $nC_2H_4O + H_2O$ bilden sich auch beim Erhitzen von Aethylenoxyd mit Glykol:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} H \\ | \\ O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH \end{matrix}$$

und beim Erhitzen von Aethylenbromid mit Glykol auf 115—120°:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + 2OH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH = 2HBr + \begin{matrix} CH_2-O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH \\ | \\ CH_2-O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH \end{matrix}.$$

Sie stellen dicke, mit Wasser mischbare, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten dar. Ihre Essigsäureester entstehen, wenn man Eisessig oder Essigsäureanhydrid mit überschüssigem Aethylenoxyd erhitzt:

$$2\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + O\!\!<\!\begin{matrix} CO\cdot CH_3 \\ CO\cdot CH_3 \end{matrix} = O\!\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}.$$

---

[1] Wurtz, Ann. ch. [3] **55**, 431 (1859). — Henry, Compt. rend. **100**, 1007 (1885).

[2] Champion, Compt. rend. **73**, 571 (1871). — Henry, Ann. ch. [4] **27**, 253 (1872).

[3] Atkinson, Ann. **109**, 233 (1859). — Lourenço, Ann. ch. [3] **67**, 267 (1863).

[4] Wurtz, Ann. ch. [3] **55**, 433 (1859).

[5] Wurtz, Ann. ch. [3] **55**, 427 (1859); **69**, 317, 355 (1863). Bull. **29**, 530 (1878). Ann. Suppl. **6**, 201 (1868). — Demole, Ann. **173**, 125 (1874). — Greene, Compt. rend. **85**, 624 (1877). — Girard, Compt. rend. **101**, 478 (1885).

[6] Lourenço, Ann. ch. [3] **67**, 275 (1863). — Wurtz, Ann. ch. [3] **69**, 330 (1863). — Mohs, Ztschr. Chem. **1866**, 495.

Propylenglykol[1] $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$ kann durch Destillation von Mononatriumglycerat gewonnen werden. Es siedet bei 188—189°, besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·044 und löst sich in 12—13 Vol. Aether. Durch Oxydation mit Platinschwarz liefert es Milchsäure $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot OH$. — Propylenoxyd[2] $CH_3 \cdot CH\overset{O}{\frown}CH_2$ siedet bei 35° und ist mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar.

Als Beispiel der disecundären Glykole sei das Diisopropyl-äthylenglykol[3] $(C_3H_7)(OH)CH-CH(OH)(C_3H_7)$ (aus Isobutyraldehyd und alkoholischem Kali) erwähnt. Es bildet farblose, tafelförmige Krystalle, schmilzt bei 51·5° und siedet bei 222—223°.

Unter den ditertiären Alkoholen ist die einfachste Verbindung das Tetramethyl-äthylenglykol $(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)_2$ — gewöhnlich als **Pinakon**[4] schlechthin bezeichnet —, welches man am besten erhält, indem man Aceton, das über Kaliumcarbonatlösung geschichtet ist, mit Natrium behandelt. Es bildet eine weisse krystallinische Masse, riecht campherähnlich, schmilzt bei 42° und siedet bei 171—172°. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, in heissem leicht, fällt aber beim Abkühlen der wässrigen Lösung als Pinakonhydrat $C_6H_{14}O_2 + 6H_2O$ aus; letzteres bildet durchsichtige Tafeln, schmilzt bei 46·3°, löst sich wenig in kaltem Wasser und Aether, leicht in Weingeist, sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur und verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Durch Oxydation wird das Pinakon wieder in Aceton zurückverwandelt.

Die Constitution des Pinakons ist durch Synthese erwiesen worden; indem man zunächst das Jodid des durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Isobutyrylchlorid erhältlichen Dimethylisopropylcarbinols (vgl. S. 146—147) der Einwirkung von alkoholischem Kali unterwarf, gelangte man zu einem Hexylen C_6H_{14}, das die Structur des Tetramethyläthylens besitzen musste:

$$(CH_3)_2CH-CJ(CH_3)_2 = HJ + (CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2;$$

das Bromid dieses Kohlenwasserstoffs liefert nun bei der Umsetzung mit essigsaurem Silber und darauffolgender Verseifung des entstandenen Acetats das Pinakon. Vereinigt man das Tetramethyläthylen mit unterchloriger Säure, so erhält man das Pinakonchlorhydrin $(CH_3)_2CCl-C(OH)(CH_3)_2$, welches, mit concentrirter Kalilauge zersetzt, Pinakonhydrat, dagegen beim Destilliren über festem Aetzkali Tetramethyl-äthylenoxyd[5] $(CH_3)_2C\underset{O}{\smile}C(CH_3)_2$ liefert. Letzteres siedet bei 95—96° und vereinigt sich mit Wasser unter bedeutender Wärmeentwickelung zu Pinakonhydrat.

---

[1] Wurtz, Ann. ch. [3] **55**, 438 (1859). — Lourenço, Ann. **120**, 91 (1861). — Linnemann, Ann. **192**, 61 (1878). — Niederist, Ann. **196**, 359 (1878). — Zander, Ann. **214**, 177 (1882). — Belohoubek, Ber. **12**, 1872 (1879). — Hartmann, J. pr. [2] **16**, 383 (1877). — Henriot, Ann. ch. [5] **17**, 84 (1879). — Le Bel, Compt. rend. **92**, 532 (1881). — Gartenmeister, Ztschr. f. physik. Chem. **6**, 529 (1890).

[2] Oser, Ann. Suppl. **1**, 255 (1866). — Linnemann, Ann. **140**, 178 (1866). Monatsh. **6**, 369 (1885). — Henry, Ann. ch. [4] **27**, 261 (1872).

[3] Fossek, Monatsh. **4**, 663 (1883).

[4] Fittig, Ann. **110**, 26 (1858); **114**, 54 (1859). — Städeler, Ann. **111**, 277 (1859). — Friedel, Ann. **124**, 329 (1826). Ann. ch. [4] **16**, 390 (1869). — Linnemann, Ann. Suppl. **3**, 374 (1865). Jb. **1871**, 422. — Friedel u. Silva, Ber. **6**, 35, 267 (1873). — Bouchardat, Ztschr. Chem. **1871**, 698. — Pawlow, Ann. **196**, 126 (1879). — Thörner u. Zincke, Ber. **13**, 645 (1880).

[5] Eltekow, Ber. **16**, 399 (1883).

III. Glykole, deren Hydroxylgruppen an zwei von einander getrennten Kohlenstoffatomen haften.

Je nach der Stellung, welche die beiden mit Hydroxyl verbundenen Kohlenstoffatome zu einander einnehmen, kann man β-Glykole mit der Gruppe:

$$>C(OH)-\overset{|}{\underset{|}{C}}-C(OH)<,$$

γ-Glykole:

$$>C(OH)-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-C(OH)<,$$

δ-Glykole etc. unterscheiden.

Trimethylenglykol[1] $CH_2(OH)-CH_2-CH_2(OH)$ ist der Prototyp der β-Glykole. Es kann aus dem Trimethylenbromid durch Auswechselung der Bromatome gegen Hydroxyl — schon durch einfaches Kochen mit Wasser — gewonnen werden und bildet sich ferner in erheblicher Menge bei der Schizomycetengährung des Glycerins. Es ist eine dicke, süss schmeckende Flüssigkeit, erstarrt in einem Kältegemisch von fester Kohlensäure und Aether zu einer seideglänzenden Krystallmasse, siedet bei 214°, besitzt bei 18° das spec. Gew. 1·053 und ist in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss löslich. Beim Erhitzen mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure liefert es neben den Halogenhydrinen $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$ auch stets die Dihalogenderivate $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$. Aus dem Chlorhydrin erhält man durch Erhitzen mit festem Kali das Trimethylenoxyd $CH_2-CH_2-CH_2$ (die beiden endständigen CH_2 durch O verbunden) — eine farblose, bewegliche, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche gegen 50° siedet und mit Wasser mischbar ist.

Von β-Glykolen seien ferner erwähnt das Butylenglykol[2] $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$ (Siedepunkt: 207—208°, spec. Gew. bei 0°: 1·026), welches durch Reduction von Aldol $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$ (vgl. S. 395, 407) entsteht, und das durch Reduction von Acetylaceton $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ erhältliche Amylenglykol[3] $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (Siedepunkt 177°).

γ- und δ-Glykole sind aus den ihnen entsprechenden Aminen durch Einwirkung von salpetriger Säure (vgl. S. 144), z. B.:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CN\\ CH_2\cdot CN\end{matrix} + 8H = CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2\\ CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2\end{matrix},$$

---

[1] Geromont, Ann. **158**, 371 (1871). — Reboul, Ann. ch. [5] **14**, 491 (1878). — Zander, Ann. **214**, 178 (1882). — Freund, Monatsh. **2**, 636 (1881). — Niederist, Monatsh. **3**, 838 (1882). — Frühling, Monatsh. **3**, 697 (1882). — Beilstein u. Wiegand, Ber. **15**, 1497 (1882).

[2] Kekulé, Ann. **162**, 310 (1872). — Wurtz, J. pr. [2] **7**, 322 (1873). Compt. rend. **97**, 473 (1883).

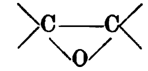
[3] Combes, Bull. **48**, 474 (1887).

$$CH_2\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2\\CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2\end{matrix} + 2HNO_2 = CH_2\langle\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot OH\\CH_2\cdot CH_2\cdot OH\end{matrix} + 2N_2 + 2H_2O,$$

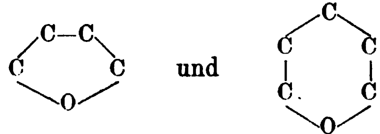
ferner durch Reduction von Ketonalkoholen:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2(OH) + H_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$$

gewonnen worden. Sie zeigen in ihrem Verhalten gegenüber den α-Glykolen einen sehr bemerkenswerthen Unterschied. Während die α-Glykole durch directe Wasserentziehung nicht in die entsprechenden α-Alkylenoxyde übergeführt werden konnten, letztere hingegen sich leicht mit Wasser zu den Glykolen vereinigen (vgl. S. 564, 565), ist das Verhältniss bei den γ- und δ-Verbindungen gerade umgekehrt. Die Glykole werden durch Erhitzen mit 60procentiger Schwefelsäure in die Oxyde verwandelt; die Oxyde dagegen vereinigen sich nicht wieder mit Wasser, sie können damit stundenlang über 200° ohne Veränderung erhitzt werden; ebenso widerstandsfähig erweisen sie sich im Gegensatz zu den α-Oxyden gegen Ammoniak. Mit Chlorwasserstoff reagiren sie zwar unter Bildung von Chlorhydrinen bezw. Dichloriden; dass indess auch hierfür die Reactionsfähigkeit bedeutend abgeschwächt ist, erkennt man daraus, dass Chlormagnesiumlösung von diesen Oxyden nicht mehr zersetzt wird. Es erhellt daraus, dass, während der dreigliedrige Complex:



einen unbeständigen und daher sich schwer schliessenden, aber leicht öffnenden Ring darstellt, umgekehrt in den fünf- und sechsgliedrigen Complexen:



beständige ringförmige Gruppirungen vorliegen, welche leicht zu Stande kommen und der Sprengung stärkeren Widerstand entgegensetzen. Weitere Belege hierfür werden sich bei der Besprechung anderer Körpergruppen ergeben (vgl. die Anhydridbildung bei den Dicarbonsäuren, die Lactonbildung bei den Oxysäuren).

γ-Pentylenglykol[1] $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$ (aus Acetopropylalkohol, vgl. oben die Gleichung) ist eine dickliche, schwach bitter schmeckende Flüssigkeit, siedet bei 219—220°, besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·000 und ist mit Wasser mischbar. γ-Pentylenoxyd $C_5H_{10}O$ ist eine bewegliche Flüssigkeit, riecht ätherähnlich, siedet bei 77—78°, besitzt bei 0° das spec. Gew. 0·875 und löst sich in 10 Raumtheilen Wasser.

Zu den γ-Glykolen gehört ferner wahrscheinlich auch das Hexylenglykol[2]

[1] Freer u. Perkin, Journ. Soc. 51, 836 (1887). — Lipp, Ber. 22, 2567 (1889).
[2] Wurtz, Ann. ch. [4] 3, 162 (1864).

$C_6H_{14}O_2$ (Diallyldihydrat), welches aus dem Diallyldihydrojodid durch Auswechselung der Jodatome gegen Hydroxyl sich bildet:

$$\begin{array}{c}CH_2:CH\cdot CH_2\\ |\\ CH_2:CH\cdot CH_2\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_3\cdot CHJ\cdot CH_2\\ |\\ CH_3\cdot CHJ\cdot CH_2\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\\ |\\ CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\end{array},$$

bei 212—215° siedet und bei 0° das spec. Gew. 0·964 besitzt. Das entsprechende Hexylenoxyd[1] $C_6H_{12}O$ (Siedepunkt 93°, löslich in etwa 15 Theilen Wasser) entsteht direct durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Diallyl (vgl. S. 465).

Pentamethylenglykol[2] $CH_2(OH)\cdot(CH_2)_3\cdot CH_2(OH)$ (vgl. S. 569—570 die Bildungsgleichungen) siedet bei 260°. — δ-Hexylenglykol[3] $CH_3\cdot CH(OH)\cdot(CH_2)_3\cdot CH_2(OH)$ (aus Acetobutylalkohol) siedet bei 234—235°; spec. Gew. bei 0°: 0·981. δ-Hexylenoxyd $C_6H_{14}O$ siedet bei 103—104°; spec. Gew. bei 0°: 0·874.

Hochmoleculare Glykole finden sich natürlich gebildet in Wachsarten vor. — Aus dem Carnaubawachs[4] ist ein bei 103·5° schmelzender Alkohol $C_{25}H_{52}O_2$ isolirt worden, dessen Formel in $C_{23}H_{46}(CH_2\cdot OH)_2$ aufgelöst werden kann, da er beim Erhitzen mit Natronkalk (vgl. S. 169) in eine Dicarbonsäure $C_{23}H_{46}(CO_2H)_2$ übergeht. — Die Wachsart (Coccerin[5]), welche die Silbercochenille in Form eines weissen glänzenden Ueberzugs bedeckt, zerfällt bei der Verseifung einerseits in Cocceryls äure $C_{31}H_{62}O_3$, andererseits in einen zweiatomigen Alkohol: Coccerylalkohol $C_{30}H_{60}(OH)_2$, welcher bei 101—104° schmilzt und bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig eine Pentadecylsäure $C_{15}H_{30}O_2$ liefert.

IV. Zweiwerthige Schwefelverbindungen.

Zweiwerthige Mercaptane und ihre Derivate.

Es ist schon S. 420—421 angeführt worden, dass man berechtigt ist, die Bildung von Methylenmercaptan $CH_2(SH)_2$ bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd anzunehmen; daselbst wurden auch einige beständige Derivate dieses einfachsten zweiwerthigen Mercaptans angeführt, durch deren Charakterisirung eben der Nachweis für das Vorhandensein des Methylenmercaptans in dem Reactionsgemisch erbracht werden konnte. An sich konnte das Methylenmercaptan und andere Mercaptane mit zwei an einem Kohlenstoffatom haftenden Sulfhydrylgruppen bisher ebenso wenig isolirt werden, wie die entsprechenden zweiwerthigen Alkohole (vgl. S. 558).

Dagegen sind Derivate derselben, welche die Wasserstoffatome der Sulfhydrylgruppen durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt enthalten, leicht gewinnbar. Sie entstehen durch Einwirkung von Mercaptanen auf Aldehyde oder Ketone in Gegenwart von Salzsäure oder Chlorzink (vgl. S. 388). Die aus den Aldehyden hervorgehenden Verbindungen, z. B.:

$$CH_3\cdot CHO + 2SH\cdot C_2H_5 = CH_3\cdot CH(S\cdot C_2H_5)_2 + H_2O,$$

entsprechen vollkommen in ihrer Constitution den Acetalen und werden

[1] Jekyll, Ztschr. Chem. **1871**, 36. — Béhal, Ann. ch. [6] **16**, 201 (1888).
[2] Gustavson u. Demjanoff, J. pr. [2] **39**, 542 (1889).
[3] Lipp, Ber. **18**, 3282 (1885). [4] Stürcke, Ann. **223**, 299 (1884).
[5] Liebermann, Ber. **18**, 1975 (1885). — Liebermann u. Bergami, Ber. **20**, 959 (1887).

„Mercaptale“ genannt. Die aus den Ketonen sich bildenden Verbindungen, z. B.:

$$(CH_3)_2CO + 2SH\cdot C_2H_5 = (CH_3)_2C(S\cdot C_2H_5)_2 + H_2O,$$

deren sauerstoffhaltige Analoga unbekannt sind, werden als **„Mercaptole“** bezeichnet.

Die Mercaptale des Formaldehyds werden durch Umsetzung von Methylenchlorid bezw. Methylenjodid mit Natriummercaptiden erhalten[1], z. B.:

$$CH_2Cl_2 + 2NaS\cdot C_2H_5 = CH_2(S\cdot C_2H_5)_2 + 2NaCl.$$

Die von BAUMANN[2] entdeckten Mercaptale und Mercaptole sind in Wasser unlösliche farblose Flüssigkeiten von unangenehmem Geruch und werden von Säuren und Alkalien auch beim Kochen kaum angegriffen.

Dimethyl-diäthylmercaptol $(CH_3)_2C(S\cdot C_2H_5)_2$ ist das Zwischenprodukt der Sulfonalfabrikation (s. S. 573) und wird daher fabrikmässig erzeugt. Man gewinnt es durch Condensation von Aceton mit Aethylmercaptan (Gleichung s. oben) oder, um die Darstellung des scheusslich riechenden Mercaptans zu umgehen, mit äthylthioschwefelsaurem Natrium[3] $C_2H_5\cdot S\cdot SO_3Na$ (vgl. S. 225) in Gegenwart von Salzsäure; in letzterem Falle wird das durch Zersetzung des äthylthioschwefelsauren Salzes entstehende Mercaptan sofort durch das Aceton gebunden. Das Mercaptol siedet bei 190—191° und verbindet sich mit Jodmethyl zu einer krystallinischen Sulfinverbindung.

Die Mercaptale und Mercaptole sind als den zweiwerthigen Mercaptanen entsprechende Sulfide anzusehen. Demgemäss können sie durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Disulfone[4] verwandelt werden, z. B.:

$$(CH_3)_2C(S\cdot C_2H_5)_2 + 4O = (CH_3)_2\overset{VI}{C}(SO_2\cdot C_2H_5)_2.$$

Diese Disulfone — farblose, geruchlose, krystallisirbare Substanzen — sind von grosser Beständigkeit; weder durch Kochen mit Säuren noch mit Alkalien werden sie verändert. — Die aus den Mercaptalen hervorgehenden Disulfone, welche entweder, wie die Derivate des Formaldehyds:

$$\begin{matrix} H \diagdown & & \diagup SO_2\cdot R \\ & C & \\ H \diagup & & \diagdown SO_2\cdot R \end{matrix},$$

an dem zwischen den beiden Sulfongruppen befindlichen Kohlenstoffatom noch zwei Wasserstoffatome oder, wie die Derivate der homologen Aldehyde

$$\begin{matrix} R' \diagdown & & \diagup SO_2\cdot R \\ & C & \\ H \diagup & & \diagdown SO_2\cdot R \end{matrix},$$

noch ein Wasserstoffatom daselbst enthalten, erinnern in ihrem chemischen Verhalten an die primären und secundären Nitroäthane (vgl. S. 255

[1] CLAESSON, J. pr. [2] **15**, 176 (1877). — FROMM, Ann. **253**, 155 (1889).

[2] Ber. **18**, 883 (1885); **19**, 2803 (1886).

[3] BAYER u. Co., Ber. **22c**, 115 (1889).

[4] BAUMANN, Ber. **19**, 2806 (1886). — ESCALES u. BAUMANN, Ber. **19**, 2814 (1886). — FROMM, Ber. **21**, 185 (1888); Ann. **253**, 135 (1889). — STUFFER, Ber. **23**, 1410, 3226 (1890).

—256). Jene Wasserstoffatome werden nämlich sehr leicht durch Halogenatome substituirt — schon bei der Einwirkung von Bromwasser in der Kälte —, indem aus den Derivaten des Formaldehyds Dibromderivate (z. B. $CBr_2(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$), aus denjenigen der übrigen Aldehyde Monobromderivate (z. B. $CH_3 \cdot CBr(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$) entstehen. Aus den so gebildeten Bromprodukten wird das Brom schon durch Kochen mit wässriger Kalilauge abgespalten, wobei unter Oxydation eines Theils der Verbindung ein erheblicher Theil des ursprünglichen Disulfons zurückgebildet wird. — Die den Mercaptolen entsprechenden Disulfone dagegen

$$\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} > C < \begin{matrix} SO_2 \cdot R \\ SO_2 \cdot R \end{matrix} ,$$

welche keine Wasserstoffatome in der unmittelbaren Wirkungssphäre der beiden Sulfongruppen enthalten, sind der Substitution schwer oder gar nicht zugänglich (vgl. unten Sulfonal).

Jene von den beiden Sulfongruppen beeinflussten Wasserstoffatome sind ferner durch Alkalimetalle vertretbar; aus der Benzollösung des Aethylidendiäthylsulfons $CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ z. B. entwickelt Natrium reichlich Wasserstoff. Die solche Wasserstoffatome aufweisenden Verbindungen sind demgemäss in Alkalien leichter löslich, als in Wasser, und werden aus diesen ihre Salze enthaltenden Lösungen durch Säuren niedergeschlagen. Behandelt man sie in alkalischer Lösung mit einem Alkyljodür, so gelingt es, an Stelle der Wasserstoffatome Alkylreste einzuführen; man gelangt so von den Oxydationsprodukten der Mercaptale zu denjenigen der Mercaptole, z. B.:

$$CH_3 \cdot CNa(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 + CH_3J = (CH_3)_2C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 + NaJ .$$

Unter diesen Disulfonen ist das von Baumann entdeckte Diäthylsulfon-dimethylmethan $(CH_3)_2C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$, welches aus dem S. 572 besprochenen Condensationsprodukte von Aceton mit Aethylmercaptan durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht, in den letzten Jahren unter der Bezeichnung **Sulfonal**[1] eines der beliebtesten Arzneimittel geworden, nachdem 1888 von Kast seine schlafbringende Wirkung erkannt worden war. Das Sulfonal bildet farblose prismatische Krystalle, schmilzt bei 125—126° und siedet fast ohne Zersetzung bei etwa 300°; es löst sich in 15 Th. siedendem, 500 Th. kaltem Wasser, in 2 Th. siedendem Alkohol, 135 Th. Aether von 15°. Von Brom wird es beim Erhitzen bis 150° nicht verändert.

Bei einer vergleichenden, physiologischen Untersuchung[2] verschiedener dem Sulfonal analog constituirter Disulfone hat sich herausgestellt, dass die Intensität der schlafbringenden Wirkung durch die in den Disulfonen enthaltenen Aethylgruppen bedingt ist, die SO_2-Gruppe dagegen für die Wirkung nicht in Betracht kommt. So ist z. B. das Disulfon mit 4 Methylgruppen $(CH_3)_2C(SO_2 \cdot CH_3)$ ganz unwirksam, wäh-

[1] Baumann, Ber. **19**, 2808 (1886). — Kast, Pharmac. Centralhalle, **1888**, 224, 438. — Riedel, ebenda, 280. — Fromm, Ann. **253**, 147, 157 (1889).

[2] Baumann u. Kast, Ztschr. f. physiol. Chem. **14**, 52 (1889).

rend das „umgekehrte Sulfonal“ $(C_2H_5)_2C(SO_2\cdot CH_3)_2$ nicht anders wie das gewöhnliche Sulfonal wirkt, das Disulfon mit 4 Aethylgruppen $(C_2H_5)_2C(SO_2\cdot C_2H_5)_2$ dagegen unter allen bisher untersuchten Disulfonen die stärkste Wirkung zeigt. Man hat daher Verbindungen als Schlafmittel einzuführen versucht, welche mehr Aethylgruppen als das Sulfonal enthalten[1]:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} SO_2\cdot C_2H_5 \\ SO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} \quad \text{Trional}, \qquad \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} SO_2\cdot C_2H_5 \\ SO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} \quad \text{Tetronal};$$

doch scheinen dieselben dem Sulfonal gegenüber nicht erhebliche Vorzüge zu besitzen.

Unter den den α-Glykolen entsprechenden Schwefelverbindungen ergiebt sich als einfachster Repräsentant das **Thioäthylenglykol**[2] (Aethylenmercaptan) $CH_2(SH)\cdot CH_2(SH)$. Es entsteht in stürmischer Reaction durch Einwirkung von alkoholischer Natriumsulfhydratlösung auf Aethylenbromid, stellt ein farbloses Oel dar, welches bei 146° siedet und bei 24° das spec. Gew. 1·123 besitzt, und zeigt die typischen Reactionen der Mercaptane.

Von Interesse sind die vom Thioglykol sich ableitenden Sulfide und Disulfide. Das dem Aethylenoxyd entsprechende Sulfid $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \diagdown S \diagup \end{matrix}$ ist nicht bekannt, wohl aber Polymere[3] desselben. Wenn man Aethylenbromid nach und nach zu einer warmen alkoholischen Lösung von Schwefelkalium fliessen lässt, oder wenn man es mit concentrirter wässriger Schwefelkaliumlösung längere Zeit zum Sieden erhitzt, so erhält man weisse, amorphe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanzen, welche zwar die der Formel C_2H_4S entsprechende Zusammensetzung zeigen, in Anbetracht ihrer Löslichkeitsverhältnisse und ihrer Nichtflüchtigkeit aber zweifellos ein höheres Moleculargewicht — mindestens der Formel $(C_2H_4S)_3$, wahrscheinlich aber einem höheren Multiplum von C_2H_4S entsprechend — besitzen. Die Substanzen, obwohl äusserlich sehr ähnlich, erweisen sich je nach den Darstellungsbedingungen verschieden. Während die mit alkoholischer Alkalisulfidlösung gewonnene Substanz beim längeren Erhitzen für sich oder mit Lösungsmitteln — am besten bei mehrstündigem schwachen Sieden mit Phenol (Siedepunkt 183°) — eine einfachere, krystallisirbare und destillirbare Substanz von gleicher Zusammensetzung liefert, erweist sich die mit wässriger Schwefelkaliumlösung dargestellte Substanz denselben Einflüssen gegenüber als unveränderlich. Für die aus der spaltbaren Modification hervorgehende einfachere Substanz ergiebt sich aus der Dampfdichtebestimmung die Molecularformel $C_4H_8S_2$; sie ist demnach als Diäthylendisulfid $S < \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > S$ anzusprechen, ihr Molecül wird durch einen sechsgliedrigen Ring gebildet. Das Diäthylendisulfid ist ein farbloser Körper von ausserordentlicher Krystallisationsfähigkeit, riecht unangenehm, schmilzt bei 111°, siedet unzersetzt bei 200°, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich; in Wasser ist es wenig, in Alkohol, Aether etc. leicht löslich. Es zeigt die allgemeinen Eigenschaften der Sulfide, tritt mit Halogenen und Halogenverbindungen der Metalle zu

[1] Pharmac. Centralhalle **1890**, 608, 751.

[2] WERNER, Ztschr. Chem. **1862**, 581. — V. MEYER, Ber. **19**, 3263 (1886). — FASBENDER, Ber. **20**, 461 (1887); **21**, 1475 Anm. (1888).

[3] LÖWIG u. WEIDMANN, Ann. **36**, 321 (1840). — CRAFFTS, Ann. **124**, 110 (1862); **125**, 123 (1863); **128**, 220 (1863). — HUSEMANN, Ann. **126**, 280 (1863). — MANSFELD, Ber. **19**, 696, 2658 (1886). — V. MEYER, Ber. **19**, 3262 (1886). — MASSON, Journ. Soc. **49**, 233 (1886). — OTTO, J. pr. [2] **36**, 446 (1887).

Additionsprodukten zusammen, liefert durch Oxydation Sulfoxyde bezw. Sulfone und vereinigt sich mit Halogenalkylen zu Sulfinverbindungen, wie $C_4H_8S_2.CH_3J$ und $C_4H_8S_2.(CH_3J)_2$.

Diese Sulfinverbindungen zeigen ein eigenthümliches Verhalten. Wenn man die durch Addition von einem Molecül Halogenalkyl entstehenden Produkte in wässriger Lösung mit Silberoxyd behandelt, so erhält man zwar eine stark alkalische Lösung des entsprechenden Sulfinhydroxyds (z. B. $C_4H_8S_2.CH_3OH$), aber beim Erhitzen der Lösung tritt Zersetzung ein, indem die Sulfinhydroxyde Wasser abspalten und in flüchtige, unangenehm riechende Oele der allgemeinen Zusammensetzung $C_nH_{2n}S$ übergehen; diese Umwandlungsprodukte, welche aus obigen Sulfinjodiden auch durch Kochen mit Natronlauge entstehen, sind Sulfurane[1] genannt worden, und es hat sich nachweisen lassen, dass sie als Alkylvinyläther des Thioglykols

$$\begin{array}{l} CH_2-S\cdot CH:CH_2 \\ | \\ CH_2-S\cdot C_nH_{2n+1} \end{array}$$

anzusprechen sind; so ist z. B. die Zersetzung des Jodäthyl-Additionsprodukts durch die Gleichung:

$$S\begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup \end{array} S \begin{array}{l} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown J \end{array} -HJ \;=\; S\begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2-S-C_2H_5 \\ \diagdown CH{=}CH_2 \end{array}$$

zu erläutern, das dadurch entstehende Aethylsulfuran (Siedepunkt 215°, spec. Gew. bei 15°: 1·017) also als Aethylvinyläther des Thioglykols anzusehen.

Durch gelinde wirkende Oxydationsmittel (Brom in Chloroformlösung, concentrirte Schwefelsäure, Sulfurylchlorid, Hydroxylamin) erhält man aus dem Thioäthylenglykol das Diäthylentetrasulfid[2]

$$\begin{array}{lcl} CH_2-S\cdot S\cdot -CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-S\cdot S\cdot -CH_2 \end{array}$$

— eine weisse, amorphe, bei 151—152° schmelzende, in Alkohol und Aether unlösliche Substanz, welche durch Oxydation mit Salpetersäure Aethylendisulfosäure liefert.

Durch Einwirkung des Thioglykols auf Aldehyde und Ketone[3] erhält man Mercaptale und Mercaptole, deren Molecüle einen fünfgliedrigen Ring aufweisen, z. B. aus Acetaldehyd und Thioglykol Aethylidendiäthylsulfid

$$CH_3\cdot CH\begin{array}{l} \diagup S-CH_2 \\ \qquad\;\; | \\ \diagdown S-CH_2 \end{array}$$

(Siedepunkt 172—173°).

Die den Aethern des Thioglykols entsprechenden Disulfone

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot SO_2\cdot R \\ | \\ CH_2\cdot SO_2\cdot R \end{array}$$

unterscheiden sich von den so ausserordentlich beständigen Disulfonen der Mercaptale und Mercaptole, welche beide Sulfongruppen an einem Kohlenstoffatom enthalten (vgl. S. 572—573) in bemerkenswerther Weise dadurch, dass durch Kochen mit Alkali eine ihrer Sulfongruppen abgespalten wird; so wird z. B. das Aethylendiäthylsulfon[4]

$$\begin{array}{l} CH_2-SO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_2-SO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

(Schmelzpunkt 136—137°) in Aethylsulfinsäure und Aethylsulfonäthylalkohol gespalten:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot SO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2\cdot SO_2\cdot C_2H_5 \end{array} + KOH \;=\; \begin{array}{l} CH_2\cdot SO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{array} + KSO_2\cdot C_2H_5\,.$$

---

[1] MANSFELD, Ber. **19**, 2658 (1886). — V. MEYER, Ber. **19**, 3264 (1886). — R. DEMUTH u. V. MEYER, Ann. **240**, 305 (1887). — BRAUN, Ber. **20**, 2967 (1887).

[2] FASBENDER, Ber. **20**, 460 (1887); **21**, 1470 (1888). — OTTO, Ber. **20**, 208 (1887).

[3] FASBENDER, Ber. **21**, 1473 (1888). — MIOLATI, Ann. **262**, 67 (1890).

[4] BECKMANN, J. pr. [2] **17**, 469 (1878). — OTTO, J. pr. [2] **36**, 436 (1887).

Zweiwerthige Sulfosäuren.

Zweiwerthige Sulfosäuren können durch Umsetzung zwischen Dihalogenverbindungen und neutralen Alkalisulfiten[1] erhalten werden:

$$CH_2Br \cdot CH_2Br + 2K_2SO_3 = CH_2(SO_3K) \cdot CH_2(SO_3K) + 2KBr,$$

ferner durch Oxydation von zweiwerthigen Mercaptanen oder ihren Derivaten[2], z. B. Aethylendisulfosäure $CH_2(SO_3H) \cdot CH_2(SO_3H)$ aus Thioglykol und Aethylenrhodanid $CH_2(S \cdot CN) \cdot CH_2(S \cdot CN)$, Aethylidendisulfosäure $CH_3 \cdot CH(SO_3H)_2$ aus Thialdin (vgl. S. 425). Auch entstehen sie bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Amide und Nitrile der Fettsäuren[3], z. B. Methylendisulfosäure $CH_2(SO_3H)_2$ aus Acetamid und Acetonitril.

Methylendisulfosäure[4] (Methandisulfosäure, Methionsäure) $CH_2(SO_3H)_2$ ist häufig als Einwirkungsprodukt von rauchender Schwefelsäure auf einfache Verbindungen der Fettreihe beobachtet, so ist sie aus Essigsäure, Acetamid, Acetonitril, Milchsäure erhalten; auch aus Aethyläther entsteht sie in geringer Menge bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid. — Die freie Säure stellt lange, zerfliessliche Nadeln dar; das Bariumsalz $CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$ hält sein Krystallwasser bei 100° zurück, verliert es bei 140°.

Aethylendisulfosäure[5] $CH_2(SO_3H) \cdot CH_2(SO_3H)$ ($\omega\omega'$-Aethandisulfosäure) stellt eine strahlig krystallinische Masse dar und schmilzt wasserfrei bei 92°; das Bariumsalz krystallisirt je nach den Bedingungen wasserfrei oder wasserhaltig.

Aethylidendisulfosäure[6] $CH_3 \cdot CH(SO_3H)_2$ (ω-Aethandisulfosäure) ist eine ölige, in Wasser und Alkohol sehr lösliche Flüssigkeit; das Bariumsalz enthält, aus Wasser krystallisirt, 3 Mol. Krystallwasser. In dem Aethylester $CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot OC_2H_5)_2$ ist das Wasserstoffatom der Methenylgruppe durch Natrium vertretbar, so dass man im Stande ist, dasselbe durch Kochen des Esters mit Natriumalkoholat und einem Alkyljodid in alkoholischer Lösung gegen Alkylreste auszuwechseln.

Halbgeschwefelte Glykole und Oxysulfosäuren.

Es ist zu erwarten, dass zwischen den zweiwerthigen Alkoholen und den zweiwerthigen Mercaptanen Verbindungen in der Mitte stehen, die zugleich Alkohol und Mercaptan sind:

$$R^{II}\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \qquad R^{II}\begin{cases}OH\\SH\end{cases} \qquad R^{II}\begin{cases}SH\\SH\end{cases}.$$

Eine solche Verbindung — das Monothioäthylenglykol[7] $CH_2(OH) \cdot CH_2(SH)$ — entsteht durch Umsetzung von Glykolchlorhydrin $CH_2(OH) \cdot CH_2Cl$ mit Kaliumsulfhydrat; es ist eine farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, darin wenig löslich und

[1] Bender, Ann. **148**, 107 (1868). — Monari, Ber. **18**, 1343 (1885).

[2] Werner, Ztschr. Chem. **1862**, 586. — Buff, Ann. **100**, 232 (1856). — Guareschi, Ber. **11**, 1384, 1692 (1878).

[3] Buckton u. A. W. Hofmann, Ann. **100**, 129 (1856).

[4] Buckton u. A. W. Hofmann, Ann. **100**, 133, 169 (1856). — Strecker, Ann. **100**, 199 (1856); **118**, 290 (1861); **148**, 92 (1868). — Husemann, Ann. **126**, 293 (1863). — Baumstark, Ann. **140**, 82 (1866). — R. Hübner, Ann. **223**, 203 (1884).

[5] Husemann, Ann. **126**, 272 (1863). — V. Meyer, Ann. **171**, 53 (1873). — Königs, Ber. **7**, 1163 (1874). — Guareschi, Ber. **12**,682 (1879). — Andreasch, Ber. **16**, 1185 (1883). — Otto, J. pr. [2] **36**, 437 (1887).

[6] Guareschi, Ber. **12**, 682 (1879). Ann. **222**, 302 (1883). — Andreasch, Ber. **16**, 1185 (1883). — Manzelius, Ber. **21**, 1551 (1888).

[7] Carius, Ann. **124**, 257 (1862).

liefert durch Oxydation mit Salpetersäure Isäthionsäure $CH_2(OH)\cdot CH_2(SO_3H)$. Das entsprechende Sulfid — Thiodiglykol[1] $S(CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$ — erhält man durch Einwirkung von wässriger Kaliumsulfidlösung auf Glykolchlorhydrin; es ist ein fast geruchloser, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbarer Syrup.

Als Derivate solcher „halbgeschwefelter Glykole" können ferner die Oxysulfosäuren

$$R^{II}\langle{}^{OH}_{SO_3H}$$

aufgefasst werden, die andererseits auch als Sulfosubstitutionsprodukte der einwerthigen Alkohole betrachtet werden können.

Als hierher gehörig sind zunächst die Verbindungen zu erwähnen, welche aus den Aldehyden und Ketonen durch Anlagerung von Alkalidisulfiten entstehen (vgl. S. 387—388):

$$R\cdot CH\langle{}^{OH}_{SO_3Na} \qquad {}^{R}_{R'}\rangle C\langle{}^{OH}_{SO_3Na}.$$

Die dem Formaldehyd entsprechende Oxymethansulfosäure $CH_2(OH)(SO_3H)$ (vgl. S. 404) wird auch durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf ein Gemenge von wenig Methylalkohol mit viel concentrirter Schwefelsäure erhalten[2].

Wenn man Schwefelsäureanhydrid auf Aethylalkohol oder Aether einwirken lässt, das Produkt mit Wasser verdünnt und längere Zeit kocht, so erhält man eine Sulfosäure des Aethylalkohols, welche die Hydroxylgruppe und Sulfogruppe an verschiedenen Kohlenstoffatomen enthält:

$$CH_2(OH)—CH_2(SO_3H)$$

und daher als Aethylenhydrinsulfosäure bezeichnet werden kann. Diese vielfach untersuchte Säure ist bekannter unter dem Namen **„Isäthionsäure"**[3]; sie wurde oben bereits als Oxydationsprodukt des halbgeschwefelten Glykols erwähnt; weitere Belege für die ihr zugeschriebene Constitution bietet ihre Bildung durch Umsetzung von Glykolchlorhydrin mit Natriumsulfit und durch Vereinigung von Aethylenoxyd mit Natriumbisulfit:

$$\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\rangle O + NaHSO_3 = \begin{matrix}CH_2\cdot OH\\|\\CH_2\cdot SO_3Na\end{matrix}.$$

Sie bildet zerfliessliche Krystallnadeln; ihre Salze sind leicht löslich und krystallisirbar; das Bariumsalz krystallisirt wasserfrei. Isomer mit der Aethylschwefelsäure $CH_3\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$, unterscheidet sie sich von letzterer wesentlich dadurch, dass durch Kochen mit Wasser ihre Sulfogruppe nicht abgespalten wird. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert sie Sulfoessigsäure $CH_2(SO_3H)—CO_2H$.

Die Isäthionsäure ist nicht das ursprüngliche Einwirkungsprodukt von Schwefelsäureanhydrid auf Alkohol, sondern entsteht aus dem Reactionsprodukt erst durch die Behandlung mit Wasser. Zunächst bildet sich **Carbylsulfat**[4]

$$C_2H_4S_2O_6 = \begin{matrix}CH_2——SO_2\\|\\CH_2—O\cdot SO_2\end{matrix}\rangle O$$

[1] Carius, Ann. **124**, 257 (1862). — V. Meyer, Ber. **19**, 3260 (1886).

[2] M. Müller, Ber. **6**, 1032 (1873).

[3] Magnus, Ann. **6**, 163 (1833). — Liebig, Ann. **13**, 33 (1835). — Meves, Ann. **143**, 196 (1867). — Collmann, Ann. **148**, 107 (1868). — Erlenmeyer u. Darmstädter, Ztschr. Chem. **1868**, 342. — R. Hübner, Ann. **223**, 198 (1884). — M. Müller, Ber. **6**, 1031 (1873). — Carl, Ber. **12**, 1604 (1879); **14**, 63 (1881).

[4] Regnault, Ann. **25**, 32 (1838). — Magnus, Pogg. **47**, 509 (1839).

— eine krystallinische, bei etwa 80° schmelzende Verbindung, welche auch durch directe Vereinigung von Aethylen mit Schwefelsäureanhydrid (vgl. S. 444) erhalten wird und mit grösster Begierde Wasser anzieht, um in **Aethionsäure**[1] $\begin{array}{l} CH_2—SO_2\cdot OH \\ | \\ CH_2—O\cdot SO_2\cdot OH \end{array}$ überzugehen. Die Aethionsäure ist nur in wässriger Lösung und in Form von Salzen bekannt; sie ist halb Sulfosäure und halb Aetherschwefelsäure; daher zersetzt sie sich beim Erwärmen der wässrigen Lösung, indem der esterartig gebundene Schwefelsäurerest abgespalten, und Isäthionsäure gebildet wird:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot SO_2\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot O\cdot SO_2\cdot OH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2\cdot SO_2\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{array} + OH\cdot SO_2\cdot OH.$$

Einundzwanzigstes Kapitel.

Dreiwerthige Alkohole.

(Glycerin und seine Derivate. — Technologie der Fette und Oele: Kerzen- und Seifenindustrie, Glycerin und Nitroglycerin.)

Es ist schon S. 558 betont, dass sich mehrere Hydroxylgruppen im Allgemeinen an einem Kohlenstoffatom nicht halten können. Wie die Gruppe $>C<\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}$ durch Wasserabspaltung in die Carbonylgruppe $>C=O$ übergeht, und man daher statt der die Gruppe $>C<\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}$ enthaltenden zweiwerthigen Alkohole fast stets Aldehyde oder Ketone erhält, so wird aus der Gruppe $—C\begin{array}{l} \diagup OH \\ —OH \\ \diagdown OH \end{array}$ durch Wasserabspaltung die Carboxylgruppe $—C\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OH \end{array}$ werden, und wo Gelegenheit zur Bildung solcher Alkohole mit drei an einem und demselben Kohlenstoffatom befindlichen Hydroxylgruppen sich bietet, sieht man daher stattdessen die einwerthigen, um ein Wassermolecül ärmeren Carbonsäuren entstehen. Wegen dieser Beziehung bezeichet man jene hypothetischen dreiwerthigen Alkohole als „Orthosäuren“:

$$\underset{\text{Orthoessigsäure}}{CH_3\cdot C\begin{array}{l} \diagup OH \\ —OH \\ \diagdown OH \end{array}} \qquad \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3\cdot C\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OH \end{array}};$$

die Frage, ob sie vielleicht als in der wässrigen Lösung der Fettsäuren bestehend anzunehmen seien, wurde S. 321 gestreift und in verneinendem Sinne beantwortet. Auch hier wieder wird die Unbeständigkeit aufgehoben, sobald die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch Alkyl-

---

[1] Magnus, Pogg. **47**, 514 (1839). — Claesson, J. pr. [2] **19**, 253 (1879.)

reste vertreten sind: die Ester der Orthosäuren, wie $CH(O \cdot C_2H_5)_3$, sind beständig, sie wurden bereits S. 362—363 besprochen.

Vom Methan und Aethan können sich in Folge dieser Verhältnisse beständige dreiwerthige Alkohole nicht ableiten; erst das Propan bietet die Möglichkeit für die Anlagerung dreier Hydroxylgruppen an drei verschiedene Kohlenstoffatome:

$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH).$$

Dieses Trioxypropan — der denkbar einfachste dreiwerthige Alkohol — ist eine äusserst wichtige Verbindung: das schon mehrfach erwähnte Glycerin.

Glycerin.

Glycerin $C_3H_8O_3$ (wegen seiner Beziehung zu den Fetten und seines süssen Geschmacks früher auch „Oelsüss" genannt, nach der „Genfer Nomenclatur" (vgl. S. 602) Propantriol zu nennen) wurde 1779 von Scheele entdeckt; Chevreul erkannte es als Stammsubstanz der natürlichen Fette und Oele, Pelouze[1] stellte seine Zusammensetzung fest, Berthelot[2] und Wurtz[3] trugen namentlich zur Aufklärung seiner Constitution bei.

Wie schon mehrfach angedeutet (vgl. S. 305—306, 334, 511), bestehen die natürlichen Fette und Oele aus Verbindungen, welche sich vom Glycerin durch Vertretung der Hydroxylwasserstoffatome mittelst der Radicale von höheren Gliedern der Fettsäure- und Oelsäure-Reihe ableiten; diese Ester des Glycerins, wie

$C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31})_3$	$C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})_3$	$C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33})_3$
Palmitinsäure-	Stearinsäure-	Oelsäure-Glycerinester,

zerfallen unter der Einwirkung verseifender Mittel in Glycerin und die entsprechende Säure, z. B.:

$$C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})_3 + 3H_2O = C_3H_5(OH)_3 + 3OH \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}.$$

Die Verseifung der Fette und Oele bietet daher einen Weg, um Glycerin in grösstem Massstab zu gewinnen; die Methoden, deren sich die Industrie hierfür bedient, werden am Schlusse dieses Kapitels (S. 592 ff.) geschildert werden.

Die vollständige Synthese des Glycerins ist Friedel und Silva[4] auf einem Wege geglückt, als dessen Ausgangspunkt die Essigsäure (vgl. deren synthetische Gewinnung S. 131 und 319) angesehen werden kann. Das durch Destillation von essigsaurem Calcium gewinnbare Aceton wurde zu Isopropylalkohol reducirt, letzterer durch Wasserabspaltung in Propylen übergeführt, und das Propylen mit Chlor vereinigt:

---

[1] Ann. **20**, 46, (1836). Compt. rend. **21**, 718 (1845).
[2] Ann. ch. [3] **41**, 306 (1854).
[3] Ann. ch. [3] **43**, 492 (1855). Ann. **102**, 339 (1857).
[4] Compt. rend. **74**, 805 (1872); **76**, 1594 (1873).

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_3 \end{array};$$

das so gewonnene Propylenchlorid wird nun beim Erhitzen mit Chlorjod grösstentheils derart chlorirt, dass das neu eintretende Chloratom das noch nicht chlorirte Kohlenstoffatom aufsucht; so entsteht das Glyceryltrichlorid oder Trichlorhydrin (vgl. S. 555), welches beim Erhitzen mit Wasser Glycerin liefert:

$$\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2Cl \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2(OH) \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_2(OH) \end{array}.$$

Die Richtigkeit letzterer Angabe[1] vorausgesetzt, müsste zwischen Trichlorhydrin und Tribromhydrin im Verhalten gegen Wasser ein grosser Unterschied bestehen; denn aus Tribromhydrin konnte durch Erhitzen mit Wasser Glycerin nicht oder nur sehr schwierig erhalten werden[2]. — Uebrigens kann Tribromhydrin aus dem durch Vereinigung von Propylen mit Brom entstehenden Propylenbromid nach neueren Beobachtungen[3] durch Erhitzen mit Brom in Gegenwart von Eisendraht quantitativ erhalten und nach Wurtz[4] durch Einwirkung von Silberacetat in Triacetin (S. 586) verwandelt werden, welch letzteres durch Barythydrat in Essigsäure und Glycerin gespalten wird.

Von sonstigen Entstehungsweisen des Glycerins ist zu erwähnen seine Bildung durch Oxydation des Allylalkohols mit Kaliumpermanganat[5] (vgl. S. 481) und sein ständiges Auftreten als Nebenprodukt bei der alkoholischen Gährung des Zuckers[6] (vgl. S. 173); infolge der letzteren Bildung enthalten alle nicht destillirten vergohrenen Flüssigkeiten — Bier, Wein, vergohrene Branntweinmaische — geringe Mengen von Glycerin.

Für die Beurtheilung der Constitution des Glycerins kommen namentlich die folgenden Anhaltspunkte in Betracht. Die oben erwähnte Synthese aus Propylen zeigt, dass das Glycerin ein Propanderivat ist; aus der Existenz der unten beschriebenen Ester folgt zweifellos, dass seine drei Sauerstoffatome in Form von drei Hydroxylgruppen gebunden sind; die Vertheilung dieser drei Hydroxylgruppen kann ferner aus dem Umstand gefolgert werden, dass durch Oxydation (vgl. S. 582) eine einbasische Säure mit zwei alkoholischen Hydroxylgruppen:

die Glycerinsäure $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$

[1] Vgl. Berthelot, Ann. **155**, 107 (1870).
[2] Nach neuerdings im Heidelberger Univ.-Labor. gemachten Erfahrungen.
[3] Kronstein, Ber. **24**, 4246 (1891). [4] Ann. **102**, 340 (1857).
[5] G. Wagner, Ber. **21**, 3351 (1888).
[6] Pasteur, Ann. **106**, 338 (1858). — Vgl. auch Thylmann u. Hilger, Ber. **22c**, 344 (1889).

und eine zweibasische Säure mit einer alkoholischen Hydroxylgruppe:

die Tartronsäure $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$

erhalten werden kann. Offenbar ist dies nur erklärlich, wenn durch das Vorhandensein je einer Hydroxylgruppe an jedem endständigen Kohlenstoffatom die Möglichkeit zur Bildung zweier Carboxylgruppen gegeben ist, und auch am mittelständigen Kohlenstoffatom sich noch eine Hydroxylgruppe befindet.

Glycerin ist eine farblose und geruchlose, stark hygroskopische Flüssigkeit von rein süssem Geschmack und syrupartiger Consistenz. Mit Wasser und Alkohol ist es in jedem Verhältniss mischbar, in Aether und Chloroform unlöslich[1]; es löst seinerseits viele anorganische und organische Verbindungen[2], so die Alkalien, viele Salze, selbst Gyps. Die fast ölartige Beschaffenheit einerseits, andererseits die Mischbarkeit mit Wasser, seine Beständigkeit an der Luft, der Umstand, dass es bei gewöhnlicher Temperatur nicht verdampft, sein Lösungsvermögen für viele Stoffe, der angenehme Geschmack und die Fähigkeit, die Haut weich und geschmeidig zu machen, ohne eine ätzende Wirkung auszuüben, — dies alles sind Eigenschaften, welche in dieser Weise vereinigt sich bei keiner anderen leicht zugänglichen Substanz wiederfinden und dem Glycerin in den Gewerben und in der Heilkunde eine bedeutende Stellung sichern.

Das Glycerin ist krystallisirbar[3]; überlässt man es längere Zeit einer Temperatur von 0°, so bilden sich sehr langsam harte, glänzende, durchsichtige Krystalle aus, welche dem rhombischen System angehören und bei + 17° wieder schmelzen[4]. Unter gewöhnlichem Druck siedet[4,5] das Glycerin fast völlig unversetzt bei 290°, unter einem Druck von 50 mm bei 205°. Sein specifisches Gewicht[6,7] beträgt bei 15°: 1·265. Bei der Mischung mit Wasser[7] tritt geringe Contraction und Temperaturerhöhung ein.

An dem chemischen Verhalten des Glycerins ist besonders die Vertretbarkeit dreier Wasserstoffatome hervorzuheben, welche dasselbe als Trihydroxylverbindung — als dreiwerthigen Alkohol — charakterisirt; die unten näher besprochenen Alkoholate, Aether und Ester bieten Belege dafür. — Bei der Einwirkung von Chlor- und Bromverbindungen

---

[1] Draper, Chem. News. **21**, 87 (1870).

[2] Vgl. Klever, Bull. **18**. 372 (1872). — Pelouze, Ann. **20**, 46 (1836). — Asselin, Compt. rend. **76**, 884 (1873).

[3] Crookes, Gladstone, Sarg, Jb. **1867**, 573. — Nitsche, Jb. **1873**, 323. — V. v. Lang, Jb. **1874**, 338.

[4] Vgl. Henninger, Ber. **8**, 643 (1875); **9**, 361 (1876).

[5] Oppenheim u. Salzmann, Ber. **7**, 1622 (1874). — Bolas, Ztschr. Chem. **1871**, 218. — Gerlach, Ber. **17c**, 522 (1884). — Richardson, Journ. Soc. **49**, 761 (1886).

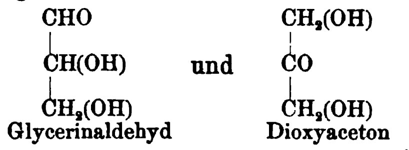
[6] Mendelejeff, Ann. **114**, 167 (1860).

[7] Lenz, Ztschr. f. anal. Chem. **19**, 297 (1880). — Gerlach, Ber. **17c**, 522 (1884). — Strohmer, Monatsh. **5**, 59 (1884).

des Phosphors werden zunächst Zwischenprodukte[1], wie Monochlorhydrin $C_3H_5Cl(OH)_2$, Dichlorhydrin $C_3H_5Cl_2(OH)$, Epichlorhydrin $CH_2—CH—CH_2Cl$ (mit O-Brücke zwischen CH_2 und CH) gebildet, die auch bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Glycerin[2] entstehen; schliesslich werden alle drei Hydroxylgruppen durch Chlor bezw. Brom ersetzt, und es entsteht Trichlor- bezw. Tribromhydrin (vgl. S. 555). — Anders verläuft die schon mehrfach besprochene Einwirkung des Jodwasserstoffs oder eines Gemisches von Jod und Phosphor (vgl. S. 146, 188, 472—473); wohl in Folge der Unbeständigkeit der zunächst entstehenden Produkte[3], wie Dijodhydrin $C_3H_5J_2(OH)$ und Trijodhydrin $C_3H_5J_3$, erhält man je nach den Bedingungen schliesslich Allyljodid, Propylen oder Isopropyljodid.

Beim Erhitzen in Gegenwart von wasserentziehenden Substanzen liefert das Glycerin Akroleïn (vgl. S. 522).

Als erste Oxydationsprodukte des Glycerins wird man die beiden folgenden Verbindungen:



erwarten. Ein Gemisch dieser Verbindungen — Glycerose[4] genannt (Näheres vgl. in Kap. 35) —, in welchem das Dioxyaceton vorwaltet, erhält man in der That durch Anwendung gemässigter Oxydationsmittel: verdünnte Salpetersäure, Brom und Soda, Platinschwarz, am besten durch Einwirkung von Bromdampf auf Bleiglycerat. Die beiden Verbindungen sind nicht isolirt, ihr Vorhandensein in dem Oxydationsgemisch aber durch Ueberführung in Derivate sicher festgestellt; die Glycerose ist von grosser Bedeutung für das Problem der synthetischen Darstellung von Zuckerarten geworden (vgl. Kap. 35).

Es ist schon S. 580—581 erwähnt, dass sich durch kräftigere Oxydation die dem Glycerin entsprechenden Carbonsäuren bilden; starke Salpetersäure[5], ebenso Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Barythydrat[6] liefert Glycerinsäure, Kaliumpermangat[7] neben anderen Produkten kleine Mengen von Tartronsäure.

Unter anderen Oxydationsbedingungen findet eine ziemlich glatte

[1] Berthelot u. Luca, Ann. **101**, 67 (1857).
[2] Berthelot, Ann. **88**, 311 (1853); **92**, 302 (1854).
[3] Vgl. Henry, Ber. **14**, 403 (1881).
[4] v. Deen, Jb. **1863**, 501. — E. Fischer u. Tafel, Ber. **20**, 1089, 3384 (1887); **21**, 2634 (1888); **22**, 106 (1889). — Grimaux, Compt. rend. **104**, 1276 (1887).
[5] Debus, Ann. **106**, 79 (1858). — Socoloff, ebenda, 95. — Heintz, Ann. **152**, 325 (1869).
[6] Börnstein, Ber. **18**, 3357 (1885).
[7] Campani u. Bizzari, Jb. **1880**, 787; **1882**, 647.

Sprengung der Kohlenstoffkette statt. Silberoxyd wird von einer alkalischen Glycerinlösung rasch reducirt, indem sich reichliche Mengen von Glykolsäure $CH_2(OH)\cdot CO_2H$ bilden[1]; Bleisuperoxyd wirkt auf die alkalische Lösung unter Zerlegung des Glycerins in Wasserstoff und Ameisensäure[2]:

$$C_3H_8O_3 + O_3 = H_2 + 3\,CH_2O_2.$$

Durch Spaltpilze kann das Glycerin in lebhafte Gährung[3] versetzt werden; die Produkte sind je nach der Natur des Gährungserregers und den Gährungsbedingungen verschieden; ein Bacillus erzeugt als Hauptprodukt normalen Butylalkohol (Darstellungsmethode, vgl. S. 162), ein anderer als Hauptprodukt Aethylalkohol. Daneben wurden als Gährungsprodukte flüchtige Fettsäuren, Bernsteinsäure, Trimethylenglykol (in erheblicher Menge, vgl. S. 569), auch eine Verbindung von der Zusammensetzung des Phorons $C_9H_{14}O$ (vgl. S. 530) beobachtet.

Abkömmlinge des Glycerins.

Vom Glycerin leiten sich **Alkoholate** ab, indem die Hydroxylwasserstoffatome durch Metallatome vertreten werden; auf der Bildung solcher Alkoholate beruht zweifellos die Fähigkeit des Glycerins, viele Metalloxyde[4] — Kalk, Strontian, Baryt, Bleioxyd etc. — in beträchtlicher Menge aufzulösen. — Mononatriumglycerat[4, 5] $C_3H_5(OH)_2(ONa)$, verbunden mit Krystallalkohol ($NaC_3H_7O_3 + C_2H_6O$), erhält man in Form von sternförmig gruppirten Kryställchen, wenn man Glycerin zu einer Lösung von Natrium in Alkohol fügt; durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 120° wird der Krystallalkohol ausgetrieben. Beim Erwärmen von Glycerin mit der entsprechenden Menge Natriumamalgam (Natrium selbst wirkt in der Kälte kaum, in der Hitze zu heftig) erhält man das Natriumglycerat als gummiartige Masse; durch trockene Destillation liefert es unter anderen Produkten erhebliche Mengen von Propylenglykol, das man auch direct durch Destillation von Glycerin mit Natriumhydroxyd erhält (Darstellungsmethode, vgl. S. 568). Auf einer weiteren Veränderung des Propylenglykols beruht es wohl, dass beim Schmelzen von Glycerin mit Kalihydrat[6] Milchsäure $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$, Essigsäure und Ameisensäure gebildet wird. Erhitzt man das Mononatriumglycerat mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat längere Zeit in alkoholischer Lösung, verjagt dann den Alkohol und trocknet bei 180° im Wasserstoffstrom, so erhält man zunächst eine Verbindung von Mononatriumglycerat mit Natriumäthylat $C_3H_7O_3Na.C_2H_5ONa$; erst durch andauerndes Erhitzen auf 180—190° wird dieselbe

[1] Kiliani, Ber. **16**, 2415 (1883).
[2] Gläser u. Morawski, Monatsh. **10**, 578 (1889).
[3] Berthelot, Ann. ch. [3] **50**, 346 (1857). — Béchamp, Compt. rend. **69**, 669 (1869). — Fitz, Ber. **9**, 1348 (1876); **10**, 276 (1877); **11**, 42, 1892 (1878); **12**, 481 (1879); **13**, 1311 (1880); **15**, 867 (1882). — K. E. Schulze, Ber. **15**, 64 (1882). — Freund, Monatsh. **2**, 636 (1881). — Morin, Compt. rend. **105**, 816 (1887). — Vgl. auch Hoppe-Seyler, Ztschr. f. physiol. Chemie. **3**, 353 (1879).
[4] Puls, J. pr. [2] **15**, 83 (1877).
[5] Letts, Ber. **5**, 159 (1872). — Belohoubek, Ber. **12**, 1872 (1879). — Löbisch u. Loos, Monatsh. **2**, 783 (1881). — Fernbach, Bull. **34**, 146 (1880). — de Forcrand, Compt. rend. **103**, 596 (1886). — Raisonnier, Bull. [3] **7**, 554 (1892).
[6] Dumas u. Stas, Ann. **35**, 158 (1840). — Herter, Ber. **11**, 1167 (1878).

unter Austreibung von Alkohol in Dinatriumglycerat[1] $C_3H_5(OH)(ONa)_2$ übergeführt, welch letzteres indess bei dieser Temperatur schon beträchtliche Zersetzung erleidet.

Aether[2]. Setzt man das Mono- und Dichlorhydrin (vgl. S. 616 ff.) mit Natriumalkoholaten um, so erhält man die Mono- und Dialkyläther des Glycerins:

$$C_3H_5{\lt}\begin{matrix}Cl\\OH\\OH\end{matrix} + NaO\cdot C_2H_5 = C_3H_5{\lt}\begin{matrix}O\cdot C_2H_5\\OH\\OH\end{matrix} + NaCl,$$

$$C_3H_5{\lt}\begin{matrix}Cl\\Cl\\OH\end{matrix} + 2NaO\cdot C_2H_5 = C_3H_5{\lt}\begin{matrix}O\cdot C_2H_5\\O\cdot C_2H_5\\OH\end{matrix} + NaCl;$$

behandelt man den Diäthyläther mit Natrium und Jodäthyl, so entsteht der Triäthyläther:

$$C_3H_5{\lt}\begin{matrix}O\cdot C_2H_5\\O\cdot C_2H_5\\ONa\end{matrix} + J\cdot C_2H_5 = C_3H_5{\lt}\begin{matrix}O\cdot C_2H_5\\O\cdot C_2H_5\\O\cdot C_2H_5\end{matrix} + NaJ.$$

Monoäthylin $C_3H_5(O\cdot C_2H_5)(OH)_2$ (Siedepunkt 225—230°) löst sich in Wasser; Diäthylin $C_3H_5(O\cdot C_2H_5)_2(OH)$ (Siedepunkt 191°, spec. Gewicht 0·92) ist wenig löslich, Triäthylin $C_3H_5(O\cdot C_2H_5)_3$ (Siedepunkt 185°, spec. Gew. 0·895 bei 15°) nicht löslich in Wasser; alle drei Aether stellen farblose Flüssigkeiten dar.

Bei der Destillation von Glycerin mit Chlorcalcium oder mit etwas Salmiak, ferner als Nebenprodukt bei der Darstellung von Allylalkohol aus Glycerin und Oxalsäure (vgl. S. 479) erhält man eine flüssige, mit Wasser mischbare, bei 171—172° siedende Verbindung (spec. Gewicht bei 0°: 1·145), welche die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_3$ des eigentlichen Glycerinäthers[3]:

$$\begin{matrix}CH_2—O—CH_2\\|\qquad\quad|\\CH—O—CH\\|\qquad\quad|\\CH_2—O—CH_2\end{matrix}$$

besitzt; doch ist es fraglich, ob derselben nicht vielmehr die Constitution eines Aethers des Acetylcarbinols (vgl. Kap. 34):

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2—O—CH_2\cdot CO\cdot CH_3$$

zukommt.

Ueber ätherartige Derivate des Glycerins vgl. ferner unter Glyridverbindungen und Polyglycerinen S. 590—591.

Ester des Glycerins. Als dreiatomiger Alkohol vermag das Glycerin drei Reihen von Estern zu bilden, je nachdem ein, zwei oder drei Hydroxylwasserstoffatome durch die Radicale anorganischer bezw. organischer Säuren ersetzt werden:

$$C_3H_5{\lt}\begin{matrix}O\cdot SO_2\cdot OH\\OH\\OH\end{matrix} \qquad C_3H_5{\lt}\begin{matrix}O\cdot CO\cdot CH_3\\O\cdot CO\cdot CH_3\\OH\end{matrix} \qquad C_3H_5{\lt}\begin{matrix}O\cdot NO_2\\O\cdot NO_2\\O\cdot NO_2\end{matrix}.$$

---

[1] Löbisch u. Loos, Monatsh. **2**, 842 (1881). — de Forcrand, Compt. rend. **106**, 665 (1888); **107**, 269 (1888).

[2] Alsberg, Jb. **1864**, 495. — Reboul, Ann. Suppl. **1**, 237 (1861). — Berthelot, Ann. **92**, 303 (1854). — Reboul u. Lourenço, Ann. **119**, 237 (1861).

[3] Berthelot u. Luca, Ann. **92**, 312 (1854). — Linnemann u. Zotta, Ann. Suppl. **8**, 254 (1871). — Zotta, Ann. **174**, 87 (1874). — v. Gegerfeldt, Ber. **4**, 919 (1871). — Tollens, Ztschr. Chem. **1871**, 529. — Tollens u. Loe, Ber. **14**, 1946 (1881). — Silva, Compt. rend. **93**, 418 (1881).

Unter den Estern des Glycerins, welche sich von anorganischen Säuren ableiten, ist besonders hervorzuheben der neutrale Salpetersäureester: das **Glycerintrinitrat** $C_3H_5(O{\cdot}NO_2)_3$, gewöhnlich **Nitroglycerin**[1] genannt. Man gewinnt[2] dasselbe, indem man Glycerin mit einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure zusammenbringt; giesst man das Reactionsgemisch in Wasser oder überlässt es der Ruhe, so scheidet sich das Nitroglycerin als Oelschicht ab, welche durch Waschen mit Wasser und Sodalösung von den Säuren befreit wird. Das reine Nitroglycerin ist eine ölige, geruchlose, farblose Flüssigkeit von anfangs süsslichem, später brennendem Geschmack, welche bei 15° das specifische Gewicht[3] 1·601 zeigt, in Wasser kaum, in absolutem Alkohol leicht löslich, mit Aether, Chloroform und Benzol mischbar ist. Bei + 8° erstarrt das Nitroglycerin. Es bewirkt deutliche, wenn auch nicht gerade beunruhigende Vergiftungssymptome[4]; sein Dampf veranlasst heftige Kopfschmerzen und Uebelkeiten. Seine hervorstechendste Eigenschaft ist die überaus heftige Explosivität, welche alle Salpetersäureester mehrwerthiger Hydroxylverbindungen auszeichnet (vgl. Nitrocellulose); selbst kleine Mengen können bei der Detonation furchtbare Wirkungen hervorbringen. Durch Wärme[5] freilich ist das Nitroglycerin nicht besonders leicht zur Explosion zu bringen; in dünner Schicht flach ausgegossenes Nitroglycerin kann man sogar entzünden und ohne Explosion abbrennen lassen; ein Tropfen, auf eine glühende Metallplatte gegossen, nimmt den sphäroidalen Zustand an und verdampft oder verbrennt ohne Geräusch; ist dagegen die Platte nicht rothglühend, aber doch so heiss, dass das Nitroglycerin sofort ins Kochen kommt, so zersetzt sich der Tropfen unter Detonation[6]. Durch Stoss oder Schlag detonirt das Nitroglycerin mit grösster Heftigkeit und ist daher eines der wichtigsten Sprengmittel geworden. Seine technische Bedeutung wird weiter unten (S. 600—601) besprochen.

Reines Nitroglycerin ist haltbar, während ein ungenügend gereinigtes Präparat sich beim Aufbewahren zersetzt[7].

---

[1] Sobrero, Ann. **64**, 398 (1848). — Williamson, Ann. **92**, 305 (1854).

[2] Vgl. Champion, Compt. rend. **73**, 42 (1871). — Boutmy u. Faucher, Compt. rend. **83**, 786 (1876). — Perkin, Journ. Soc. **55**, 685 (1889).

[3] de Vry, Jb. **1855**, 626. — Perkin, Journ. Soc. **55**, 685 (1889).

[4] Schuchardt, Jb. **1866**, 525.

[5] Nach Champion (Compt. rend. **73**, 46 (1871)) soll sich Nitroglycerin bei 185° unter Entwickelung rother Dämpfe verflüchtigen, dagegen bei 257° sehr heftig detoniren. Nach eigenen Versuchen hängt es indessen von noch unermittelten Bedingungen — nicht von bestimmten Temperaturen — ab, ob Nitroglycerin sich ohne Explosion verflüchtigt oder detonirt. V. M.

[6] E. Kopp, Compt. rend. **63**, 190 (1866). — Gorup-Besanez, Ann. **157**, 289 (1870).

[7] Vgl. Warren de la Rue u. Müller, Ann. **109**, 122 (1859). — Champion, Compt rend. **73**, 45 (1871). — Hay, Ber. **18c**, 269 (1885). — Nobel, Dingl. polyt. Journ. **179**, 403 (1866).

Die Natur des Nitroglycerins als Salpetersäureester bedingt es, dass bei der Einwirkung von Alkalien leicht die Nitrogruppen abgespalten werden; doch verläuft die „Verseifung“ keineswegs glatt nach der Gleichung:

$$C_3H_5(O \cdot NO_2)_3 + 3KOH = C_3H_5(OH)_3 + 3KNO_3;$$

in Folge secundärer Processe wird vielmehr einerseits das Glycerin in Oxydationsprodukte verwandelt, während andererseits ein Theil des Alkalinitrats zu Nitrit reducirt wird[1].

Ueber Ester des Glycerins, welche sich von anderen anorganischen Säuren ableiten — Derivate der Schwefelsäure[2], salpetrigen Säure[3], arsenigen Säure[4] — vgl. die Originalliteratur. Ihrer Beziehungen wegen zu dem physiologisch wichtigen Lecithin (vgl. S. 589—590) sei noch die Glycerinphosphorsäure[5] $C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot PO(OH)_2$ hervorgehoben, welche man aus Glycerin durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd oder Metaphosphorsäure erhält; sie findet sich — wohl durch Spaltung von Lecithinen entstanden — in vielen Organen und Flüssigkeiten des Organismus, so im Blut, in den Muskeln, im Harn. Ihr Calciumsalz $C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot PO_3Ca$ ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem und scheidet sich daher beim Erwärmen der Lösung in schneeweissen perlmutterglänzenden Blättchen ab.

Die Ester des Glycerins mit den einbasischen organischen Säuren können durch Erhitzen des Glycerins mit den Säurehydraten erhalten werden[6]; je nach den angewendeten Mengenverhältnissen und der Reactionstemperatur erhält man vorwiegend Mono-, Di- oder Triglyceride (vgl. S. 584). Durch Erwärmen mit Alkalien oder Bleioxyd werden sie wieder zerlegt; auch Erhitzen mit Wasser unter Druck bewirkt die Verseifung.

Ameisensäureester des Glycerins (Formine) entstehen, wie schon S. 316 u. 479 besprochen wurde, beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure und sind wichtig als Zwischenprodukte der Darstellungsmethoden für Ameisensäure und Allylalkohol. Das Monoformin[7] $C_3H_5(OH)_2(O \cdot COH)$ siedet im Vacuum bei 165°, das Diformin[8] $C_3H_5(OH)(O \cdot COH)_2$ siedet unter 20—30 mm bei 163—166° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·304; beide sind flüssig. — Auch die Essigsäureester des Glycerins[9] (Acetine) sind flüssig; Triacetin $C_3H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ siedet bei 258—259°, besitzt das spec. Gew. 1·155, ist in Wasser schwer löslich und scheint in geringer Menge in einigen natürlichen Fetten und Oelen vorzukommen.

---

[1] Hay, Ber. **18c**, 268, 376 (1885). — Vgl. Maquenne, Ann. ch. [6] **24**, 522 (1891).

[2] Pelouze, Ann. **19**, 210 (1836); **20**, 48 (1836). — Claesson, J. pr. [2] **20**, 4 (1879).

[3] Masson, Ber. **16**, 1697 (1883).

[4] Schiff, Bull. **8**, 99 (1867). — Jackson, Chem. News. **49**, 258 (1884). — Berry, Chem. News **50**, 45 (1884).

[5] Pelouze, Compt. rend. **21**, 720 (1845). — Thudichum u. Kingzett, Jb. **1876**, 557. — Sotnitschewsky, Ztschr. f. physiol. Chem. **4**, 214 (1880).

[6] Vgl. Berthelot, Ann. ch. [3] **41**, 216 (1854).

[7] Tollens u. Henninger, Bull. **11**, 395 (1869).

[8] Romburgh, Compt. rend. **93**, 847 (1881). — Lorin, Compt. rend. **100**, 282 (1885).

[9] Berthelot, Ann. ch. [3] **41**, 277 (1854). — Hübner u. Müller, Ztschr. Chem. **1870**, 343. — Laufer, Jb. **1876**, 343. — Wurtz, Ann. **102**, 340 (1857). — Schweizer, Ann. **80**, 289 (1851). — Schmidt, Ann. **200**, 99 (1880). — Thümmel u. Kwasnik, Arch. f. Pharm. **229**, 187 (1891). — Böttinger, Ann. **263**, 359 (1891). — Allen u. Homfrey, Ber. **24c**, 867 (1891). — Seelig, Ber. **24**, 3466 (1891).

Die Triglyceride der mittleren und höheren Fettsäuren und Oelsäuren sind schon mehrfach (vgl. S. 579) in ihrer Wichtigkeit als Componenten der natürlichen Fette und Oele hervorgehoben. Die Fette sind fast stets Gemische mehrerer Triglyceride; zuweilen aber überwiegt ein Triglycerid derart, dass es ohne grosse Mühe durch passende Methoden — Abpressen, Umkrystallisiren aus Aether — in reinem Zustand isolirt werden kann; andererseits lassen sich die reinen Triglyceride synthetisch aus Glycerin und den betreffenden Säuren durch Erhitzen gewinnen. In der Tabelle Nr. 32 sind mehrere dieser Verbindungen zusammengestellt. Die Triglyceride der höheren Fettsäuren sind farblose, geruchlose, krystallisirbare Substanzen, in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in Aether leicht löslich.

Tabelle Nr. 32.

Name	Formel	Schmelzpunkt
Tributyrin[1,2]	$C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_3H_7)_3$	butterartige Masse
Trilaurin[3,4]	$C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{11}H_{23})_3$	+ 45°
Trimyristin[5–10]	$C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{13}H_{27})_3$	+ 55°
Tripalmitin[1,11–13]	$C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{15}H_{31})_3$	+ 61°*
Tristearin[1,14,15]	$C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{35})_3$	+ 72°*
Trioleïn[1]	$C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{33})_3$	flüssig
Trielaïdin[14,16]	$C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{17}H_{33})_3$	+ 38°
Triarachin[19]	$C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{19}H_{39})_3$	+ 72°
Trierucin[17]	$C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{21}H_{41})_3$	+ 31°
Tribrassidin[18]	$C_3H_5(O\cdot CO\cdot C_{21}H_{41})_3$	+ 47°

* Tristearin schmilzt beim Erhitzen zunächst bei 55°, erstarrt bei weiterem Erhitzen wieder und schmilzt dann bei 72°. Tripalmitin verhält sich ähnlich. Auch bei einigen anderen Triglyceriden sind derartige Verhältnisse beobachtet.

Citate zu der Tabelle Nr. 32: [1] Berthelot, Ann. ch. [3] **41**, 216 (1854). — [2] Lebedew, Ztschr. f. physiol. Chem. **6**, 149 (1882). — [3] Marsson, Ann. **41**, 330 (1842). — [4] Sthamer, Ann. **53**, 390 (1845). — [5] Playfair, Ann. **37**, 155 (1841). — [6] Comar, Jb. **1859**, 366. — [7] Uricoechea, Ann. **91**, 369 (1854). — [8] Masino, Ann. **202**, 172 (1880). — [9] C. Liebermann, Ber. **18**, 1982 (1885). — [10] Reimer u. Will, ebenda, 2011. — [11] Stenhouse, Ann. **36**, 54 (1840). — [12] Maskelyne, Jb. **1855**, 519. — [13] Chittenden u. Smith, Ber. **18c**, 62 (1885). — [14] Duffy, Jb. **1852**, 507, 511. — [15] Heintz, Ann. **92**, 300 (1854). — [16] H. Meyer, Ann. **35**, 177 (1840). — [17] Reimer u. Will, Ber. **20**, 2385 (1887). — [18] Reimer u. Will, Ber. **19**, 3321 (1886). — [19] Thümmel u. Kwasnik, Arch. f. Pharm. **229**, 193 (1891).

Natürliche Fette[1]. Die Erkenntniss der chemischen Natur der natürlichen Fette verdanken wir CHEVREUL[2]; am Beginn unseres Jahrhunderts klärte er durch jahrelang fortgesetzte, denkwürdige Untersuchungen den Verseifungsprocess der Fette auf und enthüllte dadurch ihre Constitution; war auch das Glycerin schon 1779 von SCHEELE entdeckt, so wurde es in seiner Wichtigkeit als Stammsubstanz der Fette doch erst von CHEVREUL gewürdigt; und auch die Fettsäuren, die in Gestalt ihrer Alkalisalze — der Seifen — schon Stellung im täglichen Leben erworben hatten, erhielten erst durch CHEVREUL ihre chemische Charakteristik. Hatte man früher die Seifen als Alkaliverbindungen der Fette selbst betrachtet, so lernte man jetzt, dass die Verseifung in einer Spaltung des ursprünglichen Fettkörpers bestehe, durch welche einerseits stets ein und derselbe Alkohol — das Glycerin —, andererseits die Alkalisalze der verschiedenen Fettsäuren je nach der Natur des Fetts gebildet werden.

Fette finden sich in grosser Verbreitung sowohl im Pflanzen-, wie Thierkörper; unter den Pflanzentheilen sind namentlich die Samen, Früchte, zuweilen auch die Wurzeln reich an Fett. Die Fette bilden mit den Kohlenhydraten und den Eiweissstoffen die drei Hauptgruppen der Nahrungsstoffe. Ueber ihre Bildung und Verwerthung im Organismus vgl. das Kapitel über physiologische Chemie am Schluss von Band II.

Diejenigen Glycerinester, welchen man besonders häufig in den natürlichen Fetten und Oelen begegnet, sind das Trilaurin, Tripalmitin, Tristearin und Trioleïn — gewöhnlich schlechthin Laurin, Palmitin, Stearin, Oleïn genannt. Da das Laurin, Palmitin und Stearin bei gewöhnlicher Temperatur fest, das Oleïn dagegen flüssig ist (vgl. die Tabelle Nr. 32 auf voriger Seite), so hängt die Consistenz eines Fettes davon ab, welche dieser Glyceride in vorwiegender Menge vorhanden sind; die an Palmitin und Stearin reichen Fette sind fest (Talgarten), die an Oleïn reichen sind ölig (fette Oele).

Alle Fette sind specifisch leichter als Wasser; sie sind nicht unzersetzt flüchtig, werden vielmehr bei stärkerem Erhitzen zersetzt, wobei unter anderen Produkten das stechend riechende Akroleïn (vgl. S. 522) entsteht. In reinem Zustand farblos, geruchlos und von neutraler Reaction, erleiden sie bei längerem Aufbewahren unter Luftzutritt eine Veränderung; sie beginnen sich gelblich zu färben, nehmen unangenehmen Geruch und Geschmack an und erhalten saure Reaction — die Fette werden „ranzig". Dieses Ranzigwerden beruht auf einer theilweisen Spaltung der Glyceride; die dadurch neben Glycerin in Freiheit gesetzten Säuren werden durch

[1] Ausführlichere Besprechung vgl. in E. SCHMIDT's ausf. Lehrb. d. pharmaceut. Chemie II, 549 ff. (Braunschweig, 1889—1890). — STOHMANN-KERL, Encyklop. Handb. d. techn. Chem. III, 556 ff. (Braunschweig, 1890). — SCHAEDLER-LOHMANN, Technologie der Fette u. Oele (Leipzig, 1892).

[2] Vgl. A. W. v. HOFMANN's Nekrolog auf CHEVREUL, Ber. **22**, 1164 (1889).

den Luftsauerstoff theilweise zu flüchtigen Stoffen von unangenehmem Geruch oxydirt.

Unter den thierischen Fetten sei erwähnt Rindertalg (zu etwa $^3/_4$ aus Palmitin und Stearin, zu $^1/_4$ aus Oleïn bestehend, Schmelzpunkt 47—48°), und Schweinefett (etwa 40% Palmitin und Stearin, 60% Oleïn, Schmelzpunkt 35—38°), unter den festen Pflanzenfetten: Cocosfett (hauptsächlich Trilaurin, Trimyristin, Tripalmitin), Palmöl (wesentlichster Bestandtheil: Tripalmitin), Muskatbutter (grösstentheils Myristin) und Lorbeerfett (grösstentheils Trilaurin).

Unter den fetten Oelen unterscheidet man nichttrocknende und trocknende Oele. Erstere verdicken sich an der Luft nur sehr langsam; sie enthalten Oleïn als Hauptbestandtheil, so das Olivenöl (etwa 75% Oleïn) und Mandelöl (fast ausschliesslich Oleïn); in Berührung mit geringen Mengen salpetriger Säure werden sie allmählich in Folge des Uebergangs von Oleïn in Elaïdin (vgl. S. 513) fest (Elaïdinreaction). Das Rüböl — ebenfalls ein nichttrocknendes Oel — besteht grösstentheils aus Erucasäure-Glycerid.

Die trocknenden Oele dagegen verwandeln sich an der Luft durch einen Oxydationsprocess rasch in feste firnissartige Massen[1]; das wichtigste unter ihnen ist das für die Malerei und zur Darstellung von Firnissen viel verwendete Leinöl. Sie enthalten als Hauptbestandtheile die Glyceride wasserstoffärmerer Säuren (trocknende Oelsäuren: Linolsäure, Linolensäure, Isolinolensäure; vgl. S. 520—521). Das Eintrocknen wird erheblich durch vorheriges Erhitzen für sich, noch mehr durch Erwärmen mit Bleiglätte, Mennige, Braunstein, Zusatz von borsaurem Manganoxydul beschleunigt — ein Umstand, von dem man für die Firnissfabrikation[2] Nutzen zieht.

Gewisse phosphorhaltige Verbindungen, welche sich in allen thierischen und pflanzlichen Geweben finden — man hat sie ihres Vorkommens im Eigelb wegen **Lecithine**[3] (von λέκιθος, Eidotter) genannt —, stehen ihrer Constitution nach den Fetten sehr nahe und sind daher an dieser Stelle zu besprechen. Ihr Molecül enthält einerseits den Complex einer Ammoniumbase, des Cholins (vgl. Kap. 24):

$$(CH_3)_3N\begin{cases} CH_2\cdot CH_2\cdot OH \\ OH \end{cases},$$

[1] Neuere Mittheilungen über diesen Process vgl. Kissling, Ztschr. f. angew. Chem. **1891**, 395. — Livache, Compt. rend. **113**, 136 (1891).

[2] Näheres vgl. F. Fischer, Handb. d. chem. Technologie, S. 1083 (Leipzig, 1889). — Stohmann-Kerl, Encyklop. Handb. d. techn. Chem. III, 708 (Braunschweig, 1890).

[3] Gobley, Jb. **1847/48**, 857; **1850**, 557; **1851**, 589, 598. — Strecker, Ann. **123**, 359 (1862); **148**, 77 (1868). — Hoppe-Seyler, Ztschr. f. physiol. Chem. **2**, 427 (1877); **3**, 374 (1879). — Cahn, ebenda, **5**, 215 (1881). — Diakonow, Jb, **1868**, 730. — Hundeshagen, J. pr. [2] **28**, 219 (1883). — Gilson, Ztschr f. physiol. Chem. **12**, 585 (1888). — E. Schulze u. Steiger, ebenda **13**, 365 (1889). — Manarse, ebenda **14**, 437 (1890). — E. Schulze u. Likiernik, Ber. **24**, 71 (1891). Ztschr. f. physiol. Chem. **15**, 405 (1881). — Maxwell, Ber. **24c**, 129, 976 (1891).

andererseits einen Glycerinester, welcher sich von der S. 586 erwähnten Glycerinphosphorsäure $C_3H_5(OH)_2 \cdot O \cdot PO(OH)_2$ dadurch ableitet, dass in die beiden noch nicht esterificirten Hydroxylgruppen des Glycerins die Reste der Palmitinsäure, Stearinsäure oder Oelsäure eintreten, z. B.:

$$C_3H_5 \begin{cases} O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35} \\ O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35} \\ O \cdot PO(OH)_2 \end{cases} \text{(Stearin-Lecithin).}$$

Es ergiebt sich dies aus dem Verlauf der Spaltung, welche die sehr zersetzlichen Lecithine erleiden; unter der Einwirkung verdünnter Säuren oder Alkalien wird einerseits Cholin abgespalten, andererseits zunächst Distearylglycerinphosphorsäure (bezw. die entsprechende Palmitinsäure- oder Oelsäureverbindung), die nun ihrerseits durch weitergehende Spaltung in Fettsäuren und Glycerinphosphorsäure (bezw. Glycerin und Phosphorsäure) zerfällt. Da der Zerfall des Lecithins in Base und Säure nur allmählich erfolgt, da ferner das Cholinsalz der unten angeführten synthetisch gewonnenen Distearylglycerinphosphorsäure sich vom Lecithin unterscheidet, so fasst man die Lecithine gegenwärtig nicht als salzartige, sondern als esterartige Verbindungen auf, wie es durch die Formel:

$$C_3H_5 \begin{cases} O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35} \\ O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35} \\ O \cdot PO(OH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{cases} \!\!\! \begin{matrix} OH \\ \\ \end{matrix} \!\! > N(CH_3)_3$$

ausgedrückt wird.

Das Stearin-Lecithin wird gewöhnlich aus Eidotter gewonnen. Die Lecithine sind wachsartige, undeutlich krystallinische, sehr hygroskopische Substanzen, welche in Wasser schleimig aufquellen, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich sind.

Distearylglycerinphosphorsäure[1] $C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})_2(O \cdot PO_3H_2)$ ist synthetisch durch Erhitzen von Distearin mit Phosphorsäureanhydrid gewonnen, stellt eine weisse, leichte, fettähnliche Masse dar, wird bei 55° butterartig und ist bei 62·5° geschmolzen.

Protagon[2] wurde von LIEBREICH eine aus Gehirn darstellbare, krystallisirbare, phosphorhaltige, nach neueren Angaben auch schwefelhaltige Substanz von sehr complicirter Zusammensetzung genannt, welche leicht unter Bildung von Glycerinphosphorsäure, Fettsäuren und Cholin zersetzt wird.

Glycidverbindungen. Wie vom Glykol das Aethylenoxyd, so leitet sich auch vom Glycerin ein inneres Anhydrid — entstanden durch Wasseraustritt aus zwei Hydroxylgruppen eines und desselben Molecüls — ab: das **Glycid**[3] $\underbrace{CH_2 \cdot CH}_{O} \cdot CH_2(OH)$ (auch Epihydrinalkohol genannt). Analog wie Aethylenoxyd aus Glykolchlor-

---

[1] HUNDESHAGEN, J. pr. [2] **28**, 232 (1883).

[2] LIEBREICH, Ann. **134**, 29 (1864). — GAMGEE u. BLANKENHORN, Ber. **12**, 1229 (1879). — BAUMSTARK, Ztschr. f. physiol. Chem. **9**, 168 (1885). — KOSSEL, Archiv f. Anat. u. Physiol. **1891**, 360 (Physiol. Abtheilg.).

[3] v. GEGERFELDT, Jb. **1875**, 270. — BRESLAUER, J. pr. [2] **20**, 190 (1879). — HANRIOT, Ann. ch. [5] **17**, 112 (1879). — BIGOT, Ann. ch. [6] **22**, 482 (1891).

hydrin, kann man das Glycid aus dem Monochlorhydrin des Glycerins durch Salzsäureentziehung gewinnen:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl-HCl = CH_2(OH)\cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH\cdot CH_2};$$

die Reaction kann durch Einwirkung von Bariumoxyd oder besser von Natriummetall auf eine ätherische Chlorhydrinlösung ausgeführt werden. Andererseits kann man das Epichlorhydrin $\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2\cdot CH}\cdot CH_2Cl$ (vgl. S. 617), dessen Molecül die Aethylenoxydbindung schon enthält, zum Ausgangspunkt nehmen; man erhält daraus durch Einwirkung von Kaliumacetat das Glycidacetat $\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2\cdot CH}\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (bewegliche Flüssigkeit, Siedepunkt: 164—168°, spec. Gew. bei 20°: 1·129), welches — in ätherischer Lösung durch Aetznatron verseift — das Glycid liefert. Letzteres stellt eine sehr bewegliche, farblose, schwach riechende Flüssigkeit dar, siedet bei 160—161°, zersetzt sich aber leicht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·165, ist mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar, verbindet sich mit Wasser sehr rasch zu Glycerin, mit Chlorwasserstoff unter Temperaturerhöhung zu Monochlorhydrin und reducirt aus ammoniakalischer Silberlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur Silber. — Alkyläther des Glycids[1] erhält man aus dem Epichlorhydrin, indem man dasselbe zunächst durch Erhitzen mit Alkoholen in Alkyläther des Monochlorhydrins überführt und letzteren dann durch Behandlung mit Alkalien Chlorwasserstoff entzieht:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2\cdot CH}\cdot CH_2Cl + C_5H_{11}\cdot OH = CH_2(O\cdot C_5H_{11})\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl,$$

$$CH_2(O\cdot C_5H_{11})\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl-HCl = CH_2(O\cdot C_5H_{11})\cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH\cdot CH_2}.$$

Aethylglycid $\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2\cdot CH}\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, riecht angenehm, schmeckt stechend, siedet bei 128—129°, besitzt bei 12° das spec. Gew. 0·94, löst sich leicht in Wasser und verbindet sich lebhaft mit Salzsäure.

Durch Wasseraustritt zwischen den Hydroxylgruppen mehrerer Glycerinmolecüle entstehen — den Polyäthylenalkoholen (vgl. S. 567) entsprechend — **Polyglycerine**[2]. Man gewinnt sie durch Erhitzen von Glycerin mit den Chlorhydrinen, z. B.:

$$C_3H_5(OH)_3 + C_3H_5(OH)_2Cl = HCl + C_3H_5(OH)_2-O-C_3H_5(OH)_2.$$

Höhere dreiwerthige Alkohole[3].

Höhere Glycerine sind bisher nur auf umständliche Weise zu erhalten; zu ihrer Gewinnung ist man von den ungesättigten höheren Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n}O$ (vgl. S. 483) ausgegangen, welche in ihrem Molecül eine Hydroxylgruppe und eine Aethylenbindung enthalten; indem

---

[1] Reboul, Ann. ch. [3] **60**, 52 (1860). — Henry, Ber. **5**, 450 (1872).

[2] Lourenço, Ann. ch. [3] **67**, 299 (1863). — Reboul u. Lourenço, Ann. **119**, 235 (1861). — Breslauer, J. pr. [2] **20**, 192, 193 (1879).

[3] Lieben u. Zeisel, Jb. **1881**, 597. Monatsh. **4**, 41 (1883). — Markownikoff u. Kablukoff, Ber. **14**, 1711 (1881). — Kablukoff, Ber. **21c**, 53 (1889). — Orloff, Ann. **233**, 351 (1886). — Prunier, Compt. rend. **99**, 193 (1884). — S. Reformatzky, J. pr. [2] **31**, 318 (1885); **40**, 396 (1889). — G. Wagner, Ber. **21**, 3349 (1888). — Dubiniewicz, Ber. **22c**, 802 (1889). — Kondakoff, Ber. **24c**, 668 (1891).

man an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome Hydroxylgruppen anlagert, gelangt man — wie vom Allylalkohol zum Glycerin (S. 481) — nun zu höheren dreiatomigen Alkoholen. Man erreicht dieses Ziel entweder durch Addition von Brom und Austausch der addirten Bromatome gegen Hydroxyl:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ \\ CH_2(OH) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2(OH) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_2(OH) \end{array}$$

oder durch Addition von unterchloriger Säure und Behandlung des entstandenen Chlorhydrins mit Alkali:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C(OH) \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} (CH_3)_2C(OH) \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_2Cl \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{l} (CH_3)_2C(OH) \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2(OH) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} (CH_3)_2C(OH) \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_2(OH) \end{array}$$

oder endlich durch directe Oxydation mit Kaliumpermangat:

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot CH(OH) \\ \qquad | \\ \qquad CH \\ \qquad \| \\ \qquad CH_2 \end{array} + H_2O + O = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot CH(OH) \\ \qquad | \\ \qquad CH(OH). \\ \qquad | \\ \qquad CH_2(OH) \end{array}$$

Pentenylglycerin $C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH)$ (aus Aethylvinylcarbinol) schmeckt süss, siedet unter 63 mm Druck bei 192°, besitzt bei 34° das spec. Gew. 1·085, mischt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss und ist auch in Aether nicht besonders schwer löslich. — Octenylglycerin $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH)$ (aus Allyldiäthylcarbinol) ist eine farblose, dickliche Flüssigkeit von sehr bitterem Geschmack, siedet unter 55—60 mm Druck bei 204—207° und ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Die industrielle Bedeutung des Glycerins und seiner Abkömmlinge (Technologie der Fette und Oele)[1].

Die festen thierischen Fette (Talgarten) werden meist aus den Geweben, in denen sie enthalten sind, nach passender Zerkleinerung derselben durch einfaches Ausschmelzen (Auslassen) gewonnen. Aus Pflanzensamen gewinnt man die Fette oder Oele durch Auspressen mittelst hydraulischer Pressen, oft unter Zuhülfenahme von Wärme; den Pressrückständen entzieht man — wo sie nicht etwa, wie die „Oelkuchen" der Rübölpressen, als Viehfutter rationelle Verwendung finden können — den stets noch beträchtlichen Fettgehalt durch Extraction mit

[1] Der folgende Abschnitt ist von Herrn Dr. B. Jaffé (Berlin) freundlichst revidirt worden. — Näheres in Ost's Lehrb. d. techn. Chemie, S. 298 ff. (Berlin, 1890). — F. Fischer's Handb. d. chem. Technologie, S. 1077 ff. (Leipzig, 1889). — Stohmann-Kerl, Encyklop. Handb. d. techn. Chem. III, 537 ff. (Braunschweig, 1890).

Schwefelkohlenstoff oder Petroleumbenzin: ein Verfahren, welches man bei fettarmen Rohmaterialien auch von vornherein anwendet. Wo eine Reinigung der Fette und Oele geboten erscheint, geschieht dieselbe durch Behandlung mit wenig concentrirter Schwefelsäure, welche das Fett selbst wenig angreift, die Verunreinigungen aber zerstört.

Für die technische Verwerthung der Fette ist ihre analytische Untersuchung[1] von Wichtigkeit. Die natürlichen Fette sind stets ein mehr oder minder complicirtes Gemisch von so vielen Verbindungen, für deren völlig quantitative Trennung wir keine Methode besitzen, dass sich nicht bestimmte Angaben über den Gehalt an jedem einzelnen Bestandtheil erzielen lassen. Es handelt sich bei der Fettanalyse vielmehr hauptsächlich darum, ein ungefähres Urtheil über die Bindungsart und über die Natur der in den Fetten enthaltenen Säuren zu gewinnen. Hierzu dienen die analytischen Methoden, die hier kurz skizzirt werden mögen. Da die Zusammensetzung der Fette einigermassen constant ist, so können diese Methoden, nachdem man einmal ihr Ergebniss für die einzelnen reinen Fettsorten kennen gelernt hat, auch mit Vortheil zur Prüfung auf Verfälschungen dienen.

Wenn man eine abgewogene Fettprobe in Aetheralkohol löst und in der Kälte mit einer titrirten Alkalilösung titrirt, so erfährt man, wie viel Alkali von den vorhandenen freien Fettsäuren gebunden wird. Man bezeichnet die Milligramme Kaliumhydroxyd, welche zur Neutralisation von 1 g Fett nöthig sind, als „Säurezahl“.

Wenn man aber eine abgewogene Fettprobe in alkoholischer Lösung mit einer abgemessenen Menge titrirter Alkalilauge, die mehr als ausreichend zur völligen Verseifung ist, einige Zeit bis nahe zum Sieden erhitzt, dadurch die Verseifung erzielt und nun erst den Ueberschuss des Alkalis zurücktitrirt, so erfährt man die Alkalimenge, welche zur Bindung der gesammten Fettsäuren — sowohl der in freiem Zustand, wie der in Form von Glyceriden vorhandenen — nöthig ist: Verseifungszahl oder Köttstorfer'sche Zahl.

Zieht man nun von der Verseifungszahl die Säurezahl ab, so resultirt die Alkalimenge, welche zur Zerlegung der in 1 g Fett vorhandenen Fettsäureester erforderlich ist: die Esterzahl. Bei neutralen Fetten fallen natürlich Verseifungszahl und Esterzahl zusammen, da die Säurezahl gleich Null ist.

Die Säuren nun, welche bei den erwähnten Bestimmungen durch das Alkali neutralisirt werden, können entweder flüchtige, in Wasser lösliche, niedere Fettsäuren oder nichtflüchtige, unlösliche, höhere Fettsäuren oder endlich ebenfalls nichtflüchtige und unlösliche, höhere ungesättigte Säuren (Oelsäure, Erucasäure, Linolsäure etc.) sein. Um über die Natur der gerade in dem zu untersuchenden Fette vorhandenen Säuren Anhaltspunkte zu gewinnen, führt man eine Reihe weiterer Bestimmungen aus.

Man verseift eine abgewogene Menge mit alkoholischem Alkali[2], verjagt darauf den Alkohol, löst die rückständige Seife in Wasser und scheidet aus der Seifenlösung die Fettsäuren durch Salzsäure ab. Die Fettsäuren werden mit kochendem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Man erfährt so die Menge der aus 100 g Fett erhältlichen, in Wasser unlöslichen Fettsäuren: Hehner'sche Zahl. — Die Natur der unlöslichen Fettsäuren kann man nun dadurch näher charakterisiren, dass man eine abgewogene Menge mit Alkali titrirt und dadurch ihr mittleres Moleculargewicht erfährt. Sie können ferner auf die Gegenwart von Oxysäuren — Ricinusöl z. B. enthält eine Oxyölsäure (vgl. Kap. 29) — geprüft werden; zu diesem Zweck

---

[1] Näheres vgl. Benedikt in Böckmann's chem.-techn. Untersuchungsmethoden II, 846 ff. (Berlin, 1888). — Vortmann, Chem. Analyse organ. Stoffe, S. 197 ff. (Leipzig u. Wien, 1891). — Horn, chem.-techn. Analyse organ. Stoffe, S. 179 ff. (Wien, 1890).

[2] Vgl. Kossel u. Krüger, Ztschr. f physiol. Chem. 15, 328 (1891).

Tabelle Nr. 33.

Fette und Oele	Specifisches Gewicht bei 15°	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt	Schmelzpunkt der freien Fettsäuren	Verseifungszahl	Jodzahl	HEHNER'sche Zahl	REICHERT-MEISSL'sche Zahl	Acetylzahl
Bienenwachs . . .	0·960	63—64°	62—63°	—	95—100	—	—	—	—
Butter	0·936—0·940	31°	19—20°	38°	225—230	28—32	87—89	28	—
Cacaobutter	0·964—0·970	33·5—34°	27—29·5°	52°	198—200	34	94—95	—	—
Cocosnussöl . . .	—	—	—	24·6°	255—260	8·9—9·5	—	7·3	—
Hammeltalg . . .	0·935	46·5—49·5°	36—39·5°	—	195	32	95—96	—	—
Hanföl	0·925—0·931	—	27·5°	19°	192—194	143	—	—	7·5
Knochenöl	0·914—0·916	21—24°	15—17°	30°	190—191	68	—	—	—
Kunstbutter . . .	—	27—30°	16—20°	42°	—	55·3	95—96	—	—
Leberthran. . . .	0·924—0·927	—	—	—	213·2	128—130	94—95	0·4	—
Leinöl	0·930—0·935	—	—	17°	189—195	175—177	—	0·95	8·5
Mandelöl.	0·917—0·920	—	− 10°	14°	194·7—196·1	82—83	94·02	0·55	5·8
Muscatbutter . .	0·990—0·995	45—51°	—	42·5°	150—175	31	—	—	—
Olivenöl	0·914—0·917	—	+ 2°	26°	191·7	80—82	94·03	1·5	—
Palmöl	—	—	—	47·8°	201—202	51·5	86—87	0·5	—
Ricinusöl.	0·960	—	− 11°	13·0°	181—181·5	84·4	—	4·0	153·4
Rindstalg.	0·953	43°	33°	—	196·5	37—38	93·8—94·1	—	—
Rüböl.	0·914—0·917	—	− 3·75	20·1°	175—179	100	96	0·6—0·9	6·3
Schweinefett. . .	0·938	32—33°	26°	—	195—196	56—57	93—96	1·1	—

kocht man sie einige Zeit mit Essigsäureanhydrid, wodurch die alkoholischen Hydroxylgruppen der etwa vorhandenen Oxysäuren in Oxacetyl ($O \cdot CO \cdot CH_3$) übergeführt werden; nachdem man das Gemisch der acetylirten Säuren durch heisses Wasser vom überschüssigen Essigsäureanhydrid befreit hat, bestimmt man an abgewogenen Proben, wie oben, die Säurezahl und die Verseifungszahl; die Differenz dieser beiden Zahlen ist die Acetylzahl; sie giebt ein Mass für die durch Acetylirung aufgenommene Essigsäure[1]; waren keine Oxysäuren zugegen, so ist Säurezahl und Verseifungszahl gleich, die Acetylzahl demnach Null.

Man verseift, wie im vorigen Falle, säuert die Seifenlösung mit Schwefelsäure an, destillirt nun die flüchtigen Säuren ab und bestimmt sie im Destillat durch Titration. Man bezeichnet die Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalnatronlauge, die zur Neutralisation der aus 5 g Fett erhaltenen flüchtigen Fettsäuren nöthig sind, als Reichert-Meissl'sche Zahl.

Von grosser Wichtigkeit ist die Bestimmung der ungesättigten Säuren; man gewinnt einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung ihrer Menge unter Benutzung des Umstandes, dass sie sowohl in freiem Zustand, wie als Glyceride in Folge der Gegenwart von Doppelbindungen unter geeigneten Bedingungen Halogen addiren, um in gesättigte Verbindungen überzugehen. Man löst eine abgewogene Fettprobe in Chloroform, fügt eine titrirte mit Quecksilberchlorid versetzte alkoholische Jodlösung zu, lässt etwa zwei Stunden stehen, versetzt dann mit verdünnter wässriger Jodkaliumlösung und titrirt den Jodüberschuss zurück. Die von 100 Th. Fett verbrauchte Jodmenge heisst die Jodzahl[2] (Hübl'sche Zahl).

Weitere Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Fette erhält man durch Bestimmung des specifischen Gewichts, Schmelzpunkts und Erstarrungspunkts der Fette selbst und der aus ihnen abgeschiedenen Fettsäuren, sowie durch Ermittelung der Löslichkeit in Eisessig.

Die in der Tabelle Nr. 33 auf S. 594 zusammengestellten Zahlen[3] mögen zur Charakteristik der wichtigeren Fette und ähnlicher Stoffe dienen.

Der schon so häufig erwähnte Verseifungsprocess der Fette (vgl. S. 579) ist hier nun nach seiner praktischen Bedeutung zu würdigen. Er gehört zu den wichtigsten Reactionen, deren sich die chemische Industrie bedient; bei seiner Ausführung im Grossen verfolgt man verschiedene Ziele. Es handelt sich entweder darum, ein Gemisch fester Fettsäuren in freiem Zustand zu erhalten, welches als Kerzenmaterial Verwendung finden soll, oder es handelt sich um die Erzielung eines Gemisches der Alkalisalze von Fettsäuren und Oelsäuren, welches als Seife verbraucht werden soll; in beiden Fällen kann man gleichzeitig die Abscheidung des Glycerins im Auge haben. Je nach dem Zweck, welchen man erstrebt, kann man verschiedene Methoden der Verseifung anwenden.

Für die **Stearinkerzenfabrikation,** welche de Milly 1831 — auf den Anregungen von Chevreul und Gay-Lussac fussend — ins Leben

[1] Vgl. dagegen Lewkowitsch, Chem. Ind. **14**, 235 (1891).

[2] Neuere Mittheilungen zur Beurtheilung der Hübl'schen Jodadditionsmethode: C. Liebermann u. Sachse, Ber. **24**, 4117 (1891). — E. Dieterich's Helfenberger Annalen, **1891**, 12. — Benedikt, Cöthener Chem. Ztg. **16**, 651 (1892). — Fahrion, ebenda, 862, 1472. — Holde, ebenda, 1176.

[3] Sie sind grösstentheils den Tabellen Nr. IX—XIV in Vortmann's Analyse organ. Stoffe (Leipzig u. Wien, 1891) entnommen.

rief, verwendet man als Rohmaterial hauptsächlich Rindstalg, Hammeltalg oder Palmfett und führt die Verseifung entweder durch Einwirkung von Kalk oder von Schwefelsäure oder von überhitztem Dampf aus. In Frankreich wendet man fast ausschliesslich das Kalkverfahren, in Belgien und Holland das Schwefelsäureverfahren an.

Bei der Verseifung mit Kalk bringt man jetzt meist nicht mehr die Quantität Kalk in Reaction, welche zur Bindung der gesammten Säuremenge erforderlich ist, begnügt sich vielmehr mit ca. ein Viertel bis ein Drittel derselben; häufig arbeitet man mit noch bedeutend geringeren Kalkmengen. Um auch mit dieser an sich unzureichenden Kalkmenge eine vollständige Verseifung zu erzielen, erhitzt man die Mischung von Fett, Kalk und Wasser in kupfernen Druckkesseln mittelst gespannten Dampfes auf etwa 170°; die durch den Kalk eingeleitete Verseifung wird durch das Wasser bei dieser hohen Temperatur zu Ende geführt. Man versetzt das Reactionsgemisch heiss mit der dem Kalk entsprechenden Menge Schwefelsäure und schlägt dadurch den Kalk als Gyps nieder, während sich die Fettsäuren oben als geschmolzene Schicht ansammeln; man schöpft sie ab und schmilzt sie nochmals mit schwefelsäurehaltigem Wasser um. Darauf überlässt man das Säuregemisch der Krystallisation in flachen Formen und trennt durch Abpressen (erst in der Kälte, dann in gelinder Wärme) die flüssige Oelsäure von den festen Fettsäuren, welch letztere dann — für sich oder mit Paraffin gemischt — zu Kerzen gegossen werden.

Die Verseifung mit concentrirter Schwefelsäure — man wendet durchschnittlich 9% des zu verseifenden Materials an — wird in verbleiten Kesseln ausgeführt, welche mit Rührwerk versehen sind und durch Einleiten von Dampf zwischen doppelte Böden erwärmt werden; man steigert die Temperatur in der Regel nicht über 120°. Nach der Behandlung mit Schwefelsäure erwärmt man noch längere Zeit mit Wasser, wodurch die entstandenen esterartigen Schwefelsäureverbindungen zersetzt werden. Die so erhaltenen Fettsäuren sind stets dunkel gefärbt und müssen destillirt werden; es geschieht dies mit überhitztem Dampf. Bei diesem Verfahren spielen sich ausser dem eigentlichen, durch die Gleichung:

$$C_3H_5(O\cdot CO\cdot R)_3 + H_2SO_4 + 2H_2O = 3R\cdot CO_2H + C_3H_5\begin{cases}(OH)_2 \\ O\cdot SO_2\cdot OH\end{cases}$$

ausdrückbaren Verseifungsprocess noch andere Vorgänge[1] ab; aus der Oelsäure entsteht durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure und nachheriges Kochen mit Wasser Oxystearinsäure, welche dann bei der Destillation theilweise in die feste Isoölsäure übergeht (vgl. S. 512—514); es ist daher die Ausbeute an festen Säuren in diesem Falle grösser als bei dem Kalkverfahren.

Endlich kann man die Verseifung der Fette allein durch Behand-

[1] Vgl. Geitel, J. pr. [2] 37, 53 (1888).

lung mit hochgespanntem Dampf durchführen — ein Verfahren, das in einigen Fabriken noch angewendet werden soll, jedenfalls aber nicht als gebräuchlich bezeichnet werden kann, während das oben angeführte Verfahren, bei welchem die Verseifung theils durch Kalk, theils durch gespannten Dampf geschieht, sehr ausgebreitete Anwendung findet.

Die bei der Stearinkerzenfabrikation in grosser Menge abfallende flüssige Oelsäure wird als Material zur Seifendarstellung — auch als Einfettungsmittel in gewissen Zweigen der Textilindustrie — verwerthet.

Im Gegensatz zu der Kerzenfabrikation, welche stets in grösseren Etablissements ausgeführt wird, geschieht die **Gewinnung der Seifen** zuweilen — in Deutschland häufig — in kleinerem Massstab. Wenn auch die Bereitung der Seife in den Haushaltungen, die vor nicht langer Zeit noch allgemein üblich war, fast ganz aufgehört hat, so ist doch auch jetzt noch die Seifenherstellung zum Theil Aufgabe des Kleingewerbes; andererseits wird sie aber auch — namentlich in England, Amerika und Südfrankreich — von ausserordentlich grossen Etablissements betrieben.

Handelt es sich um die Darstellung harter Seifen, so wird die Verseifung durch Natronlauge bewirkt. Der Seifensieder bereitet sich noch heute oft seine Lauge selbst durch Kochen von Sodalösung mit Kalk, oder er benutzt das käufliche Aetznatron. Als Rohstoffe verwendet man hauptsächlich Talgarten, Palmfett und Palmkernöl, Cocosfett, Olivenöl und die von der Kerzenfabrikation abfallende Oelsäure (vgl. oben); auch Harz wird mit verwendet, die darin enthaltene Abiëtinsäure bildet mit Alkalien seifenähnliche Salze.

Man führt die Verseifung in offenen, meist aus Eisenblech genieteten Kesseln aus, in welche zunächst das Fett mit einem kleinen Theil der erforderlichen Lauge gegeben, dann während des Siedens nach und nach der Rest der Lauge nachgefüllt wird. Nach erfolgter Verseifung wird zu dem „Seifenleim", welcher noch im Sieden erhalten wird, Kochsalz zugefügt, um die Seife „auszusalzen". Da die Seife in gesättigter Kochsalzlösung unlöslich ist, so wird dadurch eine Trennung in die das Glycerin, Salze und überschüssiges Alkali enthaltende „Unterlauge" und die sich darüber als halbgeschmolzene Masse abscheidende Seife erzielt. Nach dem Ablassen der Unterlauge wird die Seife nochmals mit schwächerer Natronlauge (zur Verseifung von Fettresten) unter Zusatz von Salz zum Sieden erhitzt; die vorher schaumige Seife verwandelt sich dadurch in eine gleichmässig geschmolzene blasenfreie Masse, welche nun noch flüssig in die Seifenform gebracht wird, um darin langsam zu erstarren. So gewinnt man die Kernseifen, welche wirklich zum grössten Theil aus fettsauren Alkalisalzen bestehen und nur etwa 10—15 % Wasser enthalten.

Vielfach wird aber gegenwärtig der bei der Verseifung gebildete Seifenleim nur so unvollkommen ausgesalzen, dass eine Trennung von der Unterlauge gar nicht erfolgt, vielmehr der ganze Kesselinhalt zu-

sammenbleibt und nach dem Erstarren als Seife verkauft wird. Man bezeichnet solche minderwerthigen Produkte, die ausser der eigentlichen Seife Glycerin, Salze und noch etwa 40—70 % Wasser enthalten, als Leimseifen oder gefüllte Seifen; sie können natürlich zu viel niedrigerem Preise in den Handel gebracht werden als die Kernseifen. Die Herstellung gefüllter Seifen, welche ebenso hart wie die besten Kernseifen sind, ist durch die Einführung des Cocosnussöls und Palmfetts möglich geworden. Diese Fette haben die Eigenschaft, für sich und auch im Gemisch mit anderen Fetten durch concentrirte Natronlauge schon weit unter 100° verseift zu werden und einen Seifenleim zu liefern, der auch bei hohem Wassergehalt rasch zu einer äusserlich harten und vorzüglich schäumenden Masse erstarrt. Auch fremde Stoffe — Wasserglas z. B. — werden häufig als Füllmaterialien zugesetzt.

Schmierseifen (weiche Seifen) werden durch Verseifung billiger Oele (Hanföl, Baumwollsamenöl, Leinöl, Fischthran) mit Kalilauge hergestellt. Sie können nicht ausgesalzen werden, weil hierdurch aus der weichen Kaliseife harte Natronseife entstehen würde, und enthalten daher, wie die gefüllten Natronseifen, Glycerin, Alkali, Salze und viel Wasser. Auch hier findet häufig künstliche Erhöhung der Ausbeute durch Füllmaterialien statt.

Neuerdings beginnt man in der Seifenfabrikation den Spaltungsprocess der Fette von der Seifenbildung zu trennen, indem man zunächst aus den Fetten die Fettsäuren, wie bei der Kerzenfabrikation (S. 596—597), abscheidet und darauf die Fettsäuren mit dem Alkali vereinigt[1].

Wie durch Alkalien, kann man die Fette auch durch Erhitzen mit fein vertheiltem, mit Wasser verriebenem Bleioxyd verseifen. Statt der Alkalisalze erhält man dann natürlich die Bleisalze der Fettsäuren und Oelsäuren — amorphe, undurchsichtige Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur knetbar sind und sich durch Kneten mit Wasser vom Glycerin befreien lassen. Man bezeichnet solche Produkte als **Pflaster**; die pharmaceutisch verwendeten Pflaster werden in der Regel nicht mit der zur Verseifung nöthigen Menge Bleioxyd, sondern mit einem Ueberschuss dargestellt und enthalten daher nicht die neutralen Bleisalze der Stearinsäure, Palmitinsäure etc., sondern basische Salze.

Nachdem im Vorstehenden die technische Ausführung des Verseifungsprocesses und die Abscheidung der Fettsäuren zum Zweck der Kerzen- und Seifenfabrikation geschildert ist, bleibt nur noch die Gewinnung des anderen Spaltungsprodukts — des **Glycerins** — zu besprechen.

Ein vortreffliches Material zur Glycerindarstellung bieten die wässrigen Laugen, welche bei der Verseifung mit Kalk oder überhitztem Dampf als Nebenprodukte abfallen und im Wesentlichen eine verdünnte, durch fixe Bestandtheile nicht zu sehr verunreinigte Glycerinlösung darstellen. — Auch die Laugen, welche bei dem Schwefelsäureverfahren erhalten werden, können auf Glycerin verarbeitet werden, nachdem die Schwefel-

[1] Vgl. Benedikt's Bericht, Cöthener Chem. Ztg. **16**, 650 (1892).

säure als Gyps daraus entfernt ist; sie sind indess in Folge der Gegenwart von Zersetzungsprodukten, die unter der Einwirkung der Schwefelsäure entstanden sind, schwerer zu verarbeiten und liefern minderwerthige Fabrikate. — Die technische Abscheidung des Glycerins aus den Unterlaugen der Kernseifenfabrikation hat wegen des grossen Gehalts der letzteren an Salzen erhebliche Schwierigkeiten verursacht, die aber zur Zeit als überwunden gelten können; gegenwärtig stammt etwa ein Drittel der Glycerinproduktion aus dieser Quelle.

Im Folgenden sei die Glyceringewinnung aus den Laugen der mit Kalk bezw. Wasserdampf arbeitenden Stearinfabriken kurz geschildert.

Die „Glycerinwässer" werden in der Regel in den Stearinfabriken selbst nur auf 28° B. concentrirt, dann in besonderen Glycerinfabriken verarbeitet. Man reinigt sie durch Filtration über Knochenkohle und dampft sie im Vacuum ein. Das so gewonnene Produkt wird im Handel als „raffinirtes Glycerin" bezeichnet, ist aber noch ziemlich unrein und namentlich für medicinische Zwecke, auch für die Dynamitfabrikation, nicht geeignet. Reines („destillirtes") Glycerin gewinnt man durch Destillation mit Dampf, der auf ca. 400° überhitzt ist und in der Destillirblase eine Temperatur von 180—200° hervorbringt; das Gemisch von Wasserdampf und Glycerindampf durchstreicht ein System von Condensatoren, die derart gekühlt bezw. warm gehalten werden, dass sich in den ersten Vorlagen fast wasserfreies Glycerin, in den folgenden verdünntere Glycerinlösung, schliesslich fast reines Wasser niederschlägt.

Zur Herstellung von chemisch reinem Glycerin müssen die gewonnenen Destillate wieder in verdünntem Zustand mit ganz reiner thierischer Kohle behandelt werden, die zum Theil aus Knochenkohle durch Extraction mit Säuren, zum Theil aus den Rückständen der Blutlaugensalzfabrikation durch zweckentsprechende Reinigung gewonnen wird; dann erfolgt wieder Concentration im Vacuum. Die früher zuweilen versuchte Reinigung durch Krystallisation hat sich als unpraktisch erwiesen.

Auf die für die Praxis so werthvollen Eigenschaften des Glycerins ist schon S. 581 hingewiesen. Man verwendet es in mannigfaltigster Weise. Kleinere Mengen dienen z. B. als Süssmittel in der Liqueur-, Punsch- und Limonadenfabrikation, auch als Zusatz zu Wein und Bier (Scheelisiren). Häufig wird Glycerin zur Verhinderung des Eintrocknens zugesetzt, so bei Druckfarben, Senf, Modellirthon; hierher gehört auch seine Verwendung als Schlichte- und Appreturmittel in der Textilindustrie, die nicht unerhebliche Mengen verbraucht, und für die Fabrikation von Pergamentpapier. Aus Glycerin und Leim wird Buchdruckerwalzenmasse hergestellt. In gewissen Fällen braucht man Glycerin als Schmiermittel für feinere Maschinenbestandtheile. Zum Geschmeidigmachen der Haut benutzt man es für sich und als Zusatz zu Seifen; für derartige kosmetische und für medicinische Zwecke wird ein recht grosser Theil der Glycerinproduktion verbraucht. Gasuhren werden zuweilen mit Glycerinlösung gefüllt, um einerseits das Gefrieren im Winter, andererseits das

rasche Verdunsten im Sommer zu hindern. — Die Gesammtproduktion[1] an Rohglycerin beträgt gegenwärtig rund 30—40 000 Tonnen.

Die grössten Glycerinmengen aber dienen zur Darstellung des **Nitroglycerins,** welches den wesentlichen Bestandtheil der wichtigsten modernen Sprengstoffe bildet[2] (Darstellung vgl. S. 585). Um die praktische Verwerthung desselben als Sprengmittel hat sich der schwedische Ingenieur A. NOBEL die grössten Verdienste erworben. Das Nitroglycerin für sich konnte keine erhebliche praktische Bedeutung erlangen, da seine flüssige Beschaffenheit viel Unbequemlichkeiten beim Transport und in der Handhabung und auch Gefahr mit sich brachte. NOBEL[3] hatte den glücklichen Gedanken, das Nitroglycerin von einem pulverförmigen festen Körper aufsaugen zu lassen und diese feste, leicht transportirbare Mischung als Sprengmaterial zu benutzen. Man bezeichnet solche Präparate als **Dynamite;** das meistgebrauchte unter ihnen ist das Kieselguhrdynamit, welches aus 75 % Nitroglycerin und 25 % calcinirter Infusorienerde besteht und eine fettig anzufühlende plastische Masse vom spec. Gew. 1·5—1·6 darstellt. Dynamit ist bei richtiger Behandlung ziemlich ungefährlich, brennt selbst in grösseren Mengen meist ruhig ab, ist auch gegen Druck und Stoss nicht sehr empfindlich und kann daher gut transportirt werden. Dagegen wird er durchaus sicher und vollständig durch geringe Mengen gewisser (aber nicht aller) detonirender Körper, wie Knallquecksilber, zur Explosion gebracht; diesen Umstand benutzt man bei seiner Anwendung; in die Dynamitpatrone wird eine mit Knallquecksilber gefüllte Zündkapsel eingesenkt, welche nun durch eine Zündschnur oder durch elektrische Zündung zur Explosion gebracht wird und dadurch die Explosion der Dynamitpatrone veranlasst.

Dynamit ist an Brisanz dem Schwarzpulver bedeutend überlegen und hat sich daher rasch als Sprengmittel namentlich für Gesteinssprengungen eingebürgert. Allein es entfaltet doch nicht die ganze Kraft des Nitroglycerins, da es eben 25 % Kieselerde enthält — einen unwirksamen Stoff, der für die Explosionswirkung nur als Ballast in Betracht kommt. Es hat ferner den grossen Nachtheil, unter starkem Druck und namentlich rasch unter Wasser das Nitroglycerin aussickern zu lassen. Diese Uebelstände werden vermieden bei NOBEL's neueren Sprengmitteln, welche als Träger des Nitroglycerins eine an sich explodirbare und das Nitroglycerin viel fester bindende Substanz enthalten. Diese Substanz ist Collodiumwolle (Nitrocellulose, vgl. Kap. 36); geringe Mengen davon, in Nitroglycerin gelöst, genügen, um gallertartige oder gar gummiähnliche Mischungen zu geben. Eine Mischung aus 93 % Nitroglycerin und 7 %

[1] Vgl. SCHENKEL, Ztschr. f. angew. Chem. **1891**, 507.

[2] Vgl. die Broschüre der Dynamit-Actien-Gesellschaft vorm. NOBEL u. Co., Hamburg (Hamburg, 1882). — Ueber die technische Darstellung, besonders die dabei erforderlichen Schutzmassregeln vgl. SCHEIDING, Ztschr. f. angew. Chem. **1890**, 609.

[3] Vgl. Dingl. polytechn. Journal **190**, 124 (1868).

Collodiumwolle — die **Sprenggelatine** — ist gummiartig und elastisch und liefert bei der Explosion nur gasförmige Stoffe. Durch Zusatz von nur 3—4 % Collodiumwolle zum Nitroglycerin erhält man eine dickflüssige Gallerte, welche nun viel weniger Zumischpulver als das reine Nitroglycerin braucht, um eine plastische, feste dynamitähnliche Masse zu liefern; durch Zusatz von salpeterhaltigen, fast vollständig vergasenden Zumischpulvern zu dieser Gallerte bereitet man den **Gelatinedynamit**, der viel stärker als der Guhrdynamit ist und nur einen geringen Rückstand bei der Explosion hinterlässt. Die gelatinirten Sprengmittel geben weder unter hohem Druck noch unter Wasser Nitroglycerin ab; sie sind auch gegen mechanische Erschütterungen wie gegen Wärme unempfindlicher, als das Kieselguhrdynamit, und verdrängen letzteres mehr und mehr.

Die Bedeutung der Nitroglycerinpräparate lag bis vor kurzer Zeit vorzugsweise auf dem Gebiet friedlicher Arbeit; der Bergmann und Ingenieur nutzten in erster Reihe ihre mächtigen Wirkungen aus. Für die staunenswerthen Arbeiten, durch welche unsere Zeit den natürlichen Hindernissen zum Trotz dem Weltverkehr immer neue Wege bahnt, sind diese gewaltigen Sprengstoffe die unentbehrlichsten Hülfsmittel. Erst neuerdings beginnt das Nitroglycerin als Gelatinirungsmittel für Schiessbaumwolle in den „rauchlosen“ Pulvermischungen auch für die Kriegstechnik von Bedeutung zu werden (vgl. unter Schiessbaumwolle in Kap. 36); das bisher in Deutschland eingeführte rauchlose Pulver ist indessen von Nitroglycerin frei.

Zweiundzwanzigstes Kapitel.

Höherwerthige Alkohole.

(Erythrit. Arabit, Xylit, Rhamnit. — Mannite, Sorbite, Dulcit. — Perseït. — Octite und Nonite.)

Entsprechend der nur durch wenige Ausnahmen durchbrochenen Regel, dass mehrere Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom nicht haften können (vgl. S. 558 u. 578), muss ein beständiger höherwerthiger Alkohol in seinem Molecül mindestens ebensoviele Kohlenstoffatome wie Hydroxylgruppen aufweisen. Der einfachste vierwerthige gesättigte Alkohol besitzt demnach die Formel $C_4H_8(OH)_4$, der einfachste fünfwerthige die Formel $C_5H_7(OH)_5$ etc. Diese einfachsten höherwerthigen Alkoholen, in deren Molecül also jedes einzelne Kohlenstoffatom der Kette eine Hydroxylgruppe trägt, — und zwar diejenigen von normaler Structur — sind wichtige Verbindungen, weil sie theils selbst in der Natur vorkommen, theils zu den in der Natur so verbreiteten Zuckerarten in nächster Beziehung stehen. Man charakterisirt sie durch die Endung „it“; die wichtigsten seien gleich hier genannt:

Erythrit:

$C_4H_{10}O_4$: $CH_2(OH)\cdot\overset{\times}{C}H(OH)\cdot\overset{\times}{C}H(OH)\cdot CH_2(OH)$,

Arabit (Xylit):

$C_5H_{12}O_5$: $CH_2(OH)\cdot\overset{\times}{C}H(OH)\cdot CH(OH)\cdot\overset{\times}{C}H(OH)\cdot CH_2(OH)$,

Mannite (Dulcit, Sorbite):

$C_6H_{14}O_6$: $CH_2(OH)\cdot\overset{\times}{C}H(OH)\cdot\overset{\times}{C}H(OH)\cdot\overset{\times}{C}H(OH)\cdot\overset{\times}{C}H(OH)\cdot CH_2(OH)$,

Perseït:

$C_7H_{16}O_7$: $CH_2(OH)\cdot\overset{\times}{C}H(OH)\cdot\overset{\times}{C}H(OH)\cdot CH(OH)\cdot\overset{\times}{C}H(OH)\cdot\overset{\times}{C}H(OH)\cdot CH_2(OH)$.

Nach der „Genfer Nomenclatur" (vgl. Anhang am Schluss von Band I) charakterisirt man die Alkohole allgemein durch die Endung „ol", die an den Namen ihres Stammkohlenwasserstoffs angehängt wird, und schaltet zwischen den Namen des Kohlenwasserstoffs und die Endung das die Anzahl der Hydroxylgruppen angebende Zahlwort ein. Also: Erythrit = Butantetrol, Arabit = Pentanpentol, Mannit = Hexanhexol etc.

Der erste unter jenen normalen höherwerthigen Alkoholen — der Erythrit — enthält schon zwei asymmetrische Kohlenstoffatome (durch $^{\times}$ bezeichnet), der Arabit ebenfalls zwei, die folgenden Alkohole der 6. und 7. Reihe enthalten vier. Es lässt sich demnach die Existenz von stereoisomeren Verbindungen — optisch activen und inactiven — voraussehen; derartige Isomeriefälle sind bei den fünf- und sechswerthigen Alkoholen in grösserer Zahl beobachtet; bemerkt sei gleich hier, dass bei mehreren höherwerthigen Alkoholen das optische Drehungsvermögen erst hervortritt, wenn man ihre wässrige Lösung mit Zusätzen (namentlich borsauren Salzen) versetzt.

Von den in Rede stehenden Alkoholen unterscheiden sich die zugehörigen Zuckerarten durch den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen; sie stehen zu ihnen in derselben constitutionellen Beziehung, wie die beiden Bestandtheile der Glycerose (vgl. S. 582) zum Glycerin, d. h. sie sind die entsprechenden Aldehydalkohole mit einer Aldehydgruppe („Aldosen") oder Ketonalkohole mit einer dem endständigen Kohlenstoffatom benachbarten Carbonylgruppe („Ketosen"). Die höherwerthigen Alkohole entstehen daher aus Zuckerarten durch Reduction mittelst Natriumamalgam und können andererseits durch vorsichtige Oxydation in Zuckerarten übergeführt werden; jedem einzelnen höherwerthigen Alkohol entsprechen gewisse Aldosen und Ketosen, z. B.:

CHO		$CH_2(OH)$		$CH_2(OH)$
|		|		|
CH(OH)		CH(OH)		CO
|		|		|
CH(OH)	←——	CH(OH)	——→	CH(OH)
|		|		|
CH(OH)		CH(OH)		CH(OH)
|		|		|
CH(OH)		CH(OH)		CH(OH)
|		|		|
$CH_2(OH)$		$CH_2(OH)$		$CH_2(OH)$
Mannose (eine Aldose)	←——	Mannit	——→	Fructose (eine Ketose).

In ihren äusseren Eigenschaften erinnern die höherwerthigen Alkohole an die Zuckerarten; sie sind farblose, geruchlose, gut krystallisirbare Verbindungen von süssem Geschmack, in Wasser leicht löslich (vgl. S. 562—563), meist nicht unzersetzt flüchtig.

In ihrem chemischen Charakter dagegen weichen sie von den Zuckerarten erheblich ab; sie besitzen nicht das Reductionsvermögen der Zuckerarten gegen FEHLING'sche Lösung, auch nicht die Fähigkeit, durch Hefe in Gährung versetzt zu werden. Vielmehr schliessen sie sich in ihrem chemischen Verhalten durchaus an das Glycerin an. Wie dieses, werden sie durch Erwärmen mit Jodwasserstoff zu einem secundären Jodalkyl reducirt (vgl. S. 146); es entsteht so aus Erythrit secund. Butyljodid, aus Mannit und den isomeren Alkoholen secund. normales Hexyljodid. Diese Reaction ist wichtig für die Erkenntniss der Zusammensetzung und der Structur der höheren Alkohole; die den Formeln $C_4H_{10}O_4$, $C_5H_{12}O_5$ etc. entsprechenden Procentzahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff weisen so geringfügige Unterschiede auf, dass die Elementaranalyse nicht zwischen jenen Formeln entscheiden kann; die Reduction mit Jodwasserstoff führt nun zu einer Verbindung, deren Moleculargewicht sich aus dem Jodgehalt und dem Siedepunkt sofort ergiebt, und deren Structur leicht festgestellt werden kann. — Erhitzen mit concentrirter Salzsäure führt, wie beim Glycerin, zu theilweisem Ersatz der Hydroxylgruppen durch Chlor; man erhält Chlorhydrine, wie $C_4H_6(OH)_2Cl_2$. — Mit Salpetersäure liefern die höherwerthigen Alkohole Salpetersäureester, welche gleich dem Nitroglycerin durch heftige Explosivität ausgezeichnet sind.

Zur Aufsuchung der höherwerthigen Alkohole in natürlichen Produkten oder in Reactionsgemischen erweisen sich häufig die acetalartigen Verbindungen[1] geeignet, welche sie mit Aldehyden — namentlich Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CHO$ — eingehen. Diese Verbindungen, z. B. das Tribenzylidenacetal des Mannits $C_6H_8(O_2:CH \cdot C_6H_5)_3$, sind in Wasser unlöslich, krystallisirbar, durch ihre Schmelzpunkte charakterisirt und können durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wieder in den Aldehyd und den mehrwerthigen Alkohol gespalten werden. Sie bilden sich sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man den Alkohol in Gegenwart von starker Salzsäure oder Schwefelsäure mit dem Aldehyd digerirt.

Vierwerthige Alkohole.

Erythrit[2] $C_4H_{10}O_4 = C_4H_6(OH)_4$ (Erythroglucin, Phycit) ist 1848 von STENHOUSE entdeckt. Der Erythritester einer aromatischen Säure (der Orsellinsäure $C_8H_8O_4$, vgl. Bd. II) — das Erythrin $C_4H_6(OH)_2(O \cdot C_8H_7O_3)_2$ — findet sich in vielen Flechten, so in den Roccellaarten, welche zur

[1] MEUNIER, Ann. ch. [6] **22**, 412 (1891). — BERTRAND, Bull. [3] **5**, 554 (1891). — E. FISCHER, Ber. **23**, 3685 (1890); **24**, 536 (1891). Ann. **270**, 82, 99 (1892).

[2] STENHOUSE, Ann. **68**, 78 (1848); **70**, 226 (1849). — LAMY, Ann. ch. [3] **35**, 138 (1852); **51**, 232 (1857). — HESSE, Ann. **117**, 327 (1860). — DE LUYNES, Ann. ch. [4] **2**, 385 (1864). — A. W. HOFMANN, Ber. **7**, 512 Anm. (1874). — C. LIEBERMANN, Ber. **17**, 873 Anm. (1884). — FITZ, Ber. **11**, 1891 (1878); **12**, 475 (1879). — PRZYBYTEK,

Darstellung des Orseillefarbstoffs benutzt werden. Diese Flechten dienen zur Gewinnung des Erythrits, welcher durch Verseifung aus dem Erythrin abgespalten wird:

$$C_4H_6(OH)_2(O\cdot C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O = C_4H_6(OH)_4 + 2C_8H_7O_3\cdot OH.$$

Auch frei ist der Erythrit in einer Alge (Protococcus vulgaris) aufgefunden worden.

Eine Synthese des Erythrits ist noch nicht ausgeführt; sie ist insofern angebahnt, als man durch Bromirung des primären normalen Butylbromids[1], wie auch auf anderem Wege (S. 465), zu den beiden vermuthlich stereoisomeren Tetrabromiden $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ des Divinyls (vgl. S. 464—465) gelangt ist, welche auch aus Erythrit erhalten werden können; es ist indessen bisher nicht gelungen das Brom in diesen Verbindungen gegen Hydroxyl auszutauschen.

Der Erythrit krystallisirt in tetragonalen Prismen, schmilzt bei 126°, siedet unter gewöhnlichem Druck bei 329—331°, unter 200 mm bei 294—296°, ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig, in Aether nicht löslich. Er ist optisch inactiv und repräsentirt vermuthlich denjenigen der vier möglichen Stereoisomeriefälle, bei dem die beiden gleichartig asymmetrischen Kohlenstoffatome in ihrer Wirkung auf die Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahls sich gegenseitig compensiren (Theoretisches über die Verbindungen mit zwei asymmetrischen C-Atomen vgl. bei den Bernsteinsäure-Homologen, Kap. 25). Man kann dies daraus schliessen, dass Erythrit bei der Oxydation mit Salpetersäure die entsprechend configurirte Antiweinsäure $CO_2H\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (vgl. Kap. 30) liefert. Unter anderen Oxydationsbedingungen erhält man die einbasische Erythritsäure $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ oder die Erythrose (vgl. Kap. 35); letztere ist vermuthlich ein der Glycerose analoges Gemisch der beiden Verbindungen $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$ und $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2(OH)$.

Aethylenoxydartige Derivate des Erythrits. Das erste Anhydrid $C_4H_6O(OH)_2$, Erythran genannt und vermuthlich nach der Formel:

```
CH(OH)—CH(OH)
|        |
CH2      CH2
  \     /
     O
```

constituirt, kann aus dem Erythrit durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen werden, ist flüssig und siedet bei 154—155° unter 18 mm Druck. — Das vollständige Anhydrid $C_4H_6O_2$, Erythritdioxyd, vermuthlich der Formel

```
CH2·CH·CH·CH2
  \ /    \ /
   O      O
```

entsprechend, entsteht aus dem Erythritdichlorhydrin $C_4H_6Cl_2(OH)_2$

Ber. **14**, 1202 (1881); **17**, 1091, 1412 (1884); **20**, 3234 (1887). — Lamparter, Ann. **134**, 243 (1865). — Sell, Compt. rend. **61**, 741 (1865). — Claesson, J. pr. [2] **20**, 7 (1879). — E. Fischer u. Tafel, Ber. **20**, 1090 (1887). — Henninger, Ann. ch. [6] **7**, 209 (1886). — Grimaux u. Cloëz, Compt. rend. **110**, 462 (1890). — Paal u. Tafel, Ber. **18**, 688 (1885). — de Forcrand, Compt. rend. **112**, 484, 1006 (1891). Ann. ch. [6] **26**, 201 (1892).

[1] Kronstein, J. pr. [2] **46**, 165 (1892).

durch Einwirkung von Aetzkali, ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack, siedet bei 138° und besitzt bei 18° das spec. Gew. 1·113. Es verhält sich durchaus analog dem Aethylenoxyd (vgl. S. 564); so verbindet es sich mit Wasser langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell bei 100° zu Erythrit, mit Chlorwasserstoff sehr leicht zu Erythritdichlorhydrin, verdrängt aus Magnesiumsalzen die Magnesia.

Ein **Pentaerythrit**[1] $C_5H_{12}O_4$ entsteht bei der Einwirkung von Kalk auf ein Gemisch von Formaldehyd und Acetaldehyd in wässriger Lösung:

$$3\,CH_2O + C_2H_4O + H_2 = C_5H_{12}O_4\,;$$

der zu seiner Bildung nothwendige Wasserstoff wird vermuthlich dadurch verfügbar, dass andererseits durch Oxydationsprocesse Säuren gebildet werden. Er krystallisirt in grossen Prismen, schmilzt bei 250—255° und löst sich bei 15° in ca. 18 Theilen Wasser. Als vierwerthiger Alkohol erweist er sich dadurch, dass er, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, eine Tetraacetylverbindung liefert. Er lässt bei der Oxydation keine Essigsäure, beim Erwärmen mit Jod und Natronlauge kein Jodoform entstehen und enthält daher wahrscheinlich keine Methylgruppe. Durch energische Behandlung mit Jodwasserstoff liefert er kein Amyljodid, sondern Jodhydrine wie $C_5H_8(OH)_2J_2$, $C_5H_8(OH)J_3$ und $C_5H_8J_4$; man kann daraus mit einiger Wahrscheinlichkeit folgern, dass sein Molecül keine secundäre und keine tertiäre Alkoholgruppe enthält, und gelangt so zu der muthmasslichen Constitutionsformel:

$$\begin{matrix} CH_2(OH) & & CH_2(OH) \\ & C & \\ CH_2(OH) & & CH_2(OH) \end{matrix}\,.$$

Zwei isomere **Hexylerythrite**[2] $C_6H_{10}(OH)_4$ (wahrscheinlich Stereoisomere[3]) sind durch Oxydation des Diallyls (vgl. S. 465) gewonnen; auch **Octylerythrite**[4] $C_8H_{14}(OH)_4$ sind bekannt.

Fünfwerthige Alkohole.

Fünfwerthige Alkohole sind durch Reduction von Zuckerarten (Pentosen, vgl. Kap. 35) mittelst Natriumamalgam erhalten worden, so:

$$\text{Arabit bezw. Xylit}\quad \begin{matrix} CH_2\cdot OH \\ | \\ (CH\cdot OH)_3 \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{matrix} \quad \text{aus Arabinose bezw. Xylose}\quad \begin{matrix} CHO \\ | \\ (CH\cdot OH)_3 \\ | \\ CH_2\cdot OH \end{matrix}\,,$$

$$\text{Rhamnit}\quad \begin{matrix} CH_2\cdot OH \\ | \\ (CH\cdot OH)_4 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \quad \text{aus Rhamnose}\quad \begin{matrix} CHO \\ | \\ (CH\cdot OH)_4 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}\,.$$

---

[1] Tollens u. Wigand, Ann. **265**, 316 (1891).

[2] G. Wagner, Ber. **21**, 3343 (1888). — Balló, Ber. **17**, 12 (1884). — Przybytek, Ber. **18**, 1350 (1885). — S. Reformatsky, Ber. **22c**, 801 (1889). — Bigot, Ann. ch. [6] **22**, 447 (1891).

[3] Vgl. Griner, Ann. ch. [6] **26**, 328 (1892).

[4] Przybytek, Ber. **20**, 3239 (1887); **21c**, 710 (1888).

Arabit[1,2] $C_5H_{12}O_5$ schmilzt bei 102° und dreht in wässriger Lösung auf Zusatz von Borax nach links.

Xylit[2,3] $C_5H_{12}O_5$ ist bisher nicht krystallisirt erhalten, ist optisch inactiv und liefert durch Reduction mit Jodwasserstoff normales secundäres Amyljodid.

Rhamnit[4] $C_6H_{14}O_5$ schmilzt bei 121° und ist in wässriger Lösung (schon ohne Boraxzusatz) ziemlich stark rechtsdrehend ($[\alpha]_D^{20}$ in 8·6-procentiger Lösung = + 10·7°).

Ueber die Configuration dieser Alkohole vgl. Kap. 35.

Synthetisch[5] wurde ein fünfwerthiger Alkohol:

$$C_7H_{16}O_5 = CH(OH)\begin{cases} CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH) \\ CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH) \end{cases}$$

durch Oxydation von Diallylcarbinol

$$CH(OH)\begin{cases} CH_2\cdot CH:CH_2 \\ CH_2\cdot CH:CH_2 \end{cases} \text{(vgl. S. 485)}$$

mit Kaliumpermanganat als zähe, in Aether unlösliche Masse gewonnen.

Sechswerthige Alkohole.

Unter den höherwerthigen Alkoholen sind die sechswerthigen Alkohole der Formel $C_6H_{14}O_6 = C_6H_8(OH)_6$:

$$CH_2(OH)\cdot \overset{\times}{C}H(OH)\cdot \overset{\times}{C}H(OH)\cdot \overset{\times}{C}H(OH)\cdot \overset{\times}{C}H(OH)\cdot CH_2(OH)$$

von besonderem Interesse wegen ihrer Beziehungen zu der wichtigsten Gruppe der Zuckerarten, zu den „Hexosen“ $C_6H_{12}O_6$, welche theils die Aldosestructur:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO,$$

theils die Ketosestructur:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2(OH)$$

besitzen. Da die oben gegebene Formel der sechswerthigen Alkohole $C_6H_{14}O_6$ vier asymmetrische Kohlenstoffatome aufweist, so ist eine grosse Zahl von stereoisomeren Modificationen möglich (8 optisch active, 4 inactive zerlegbare, 2 inactive unzerlegbare Modificationen, vgl. die tabellarische Zusammenstellung der Configurationsmöglichkeiten in Kap. 35). Man kennt bisher sechs Alkohole, denen allen die gleiche Structurformel der normalen Hexaoxyhexans zugeschrieben werden muss. Im Folgenden seien sie nach ihren Bildungsweisen, Eigenschaften und Umwandlungen besprochen, die Frage nach der in den einzelnen Verbindungen anzunehmenden räumlichen Configuration sei indess erst später im Zusammenhang mit dem gleichen Problem für die einzelnen Zuckerarten behandelt (vgl. Kap. 35).

---

[1] Kiliani, Ber. **20**, 1233 (1887).

[2] E. Fischer u. Stahel, Ber. **24**, 538, 1839 Anm. (1891).

[3] Bertrand Bull. [3] **5**, 555, 740 (1891).

[4] E. Fischer u. Piloty, Ber. **23**, 3103 (1890).

[5] Dubiniewicz, Ber. **22c**, 801 (1889). — Vgl. M. Saytzeff, Ann. **185**, 138 (1876). — S. Reformatsky, J. pr. [2] **41**, 54 (1890).

Unter der Bezeichnung **„gewöhnlicher Mannit“** (*d*-Mannit, vgl. S. 609) möge zunächst die am längsten bekannte Verbindung $C_6H_{14}O_6$ besprochen werden, welche im Pflanzenreiche ausserordentlich verbreitet[1] ist. PROUST entdeckte sie 1806 in der „Manna“; es ist dies der durch Einschnitte gewonnene und eingetrocknete Saft aus dem Stamm der Manna-Esche (Fraxinus Ornus), welche im nördlichen Theile Siciliens cultivirt wird; diese Manna (die Manna der Bibel[2] ist davon verschieden) enthält 30—60 % Mannit und bildet die bequemste Quelle zur Darstellung desselben; man gewinnt[3] ihn daraus einfach durch Ausziehen mit heissem Wasser oder heissem verdünnten Weingeist und Krystallisation. Auch aus einem sehr häufig vorkommenden Schwamme — Agaricus integer (Speitäubling) — lassen sich grössere Mengen Mannit leicht gewinnen[4]; im getrockneten Zustand enthält derselbe 19—20 %. Mannit findet sich ferner in der Sellerie, in den Blättern von Syringa vulgaris, in den Kirschlorbeerfrüchten, in den Oliven, in vielen Pilzen, Seegräsern etc. Auch im Roggenbrod[5] finden sich nicht unbeträchtliche Mannitmengen.

Die dem gewöhnlichen Mannit entsprechende Aldose ist die Mannose, die zugehörige Ketose ist der Fruchtzucker oder Fructose; man erhält daher aus dem Mannit durch vorsichtige Oxydation[6] mit Salpetersäure ein Gemisch dieser beiden Zuckerarten („Mannitose“). Andererseits wird Mannit sehr reichlich durch Reduction von Mannose und Fructose mit Natriumamalgam in neutraler bezw. schwach saurer Lösung gebildet[7]; aus Fructose entsteht daneben in annähernd gleicher Quantität Sorbit (s. unten); bei der sehr langsam verlaufenden Reduction in alkalischer Lösung erhält man auch aus Glucose[8] Mannit, aber nur in sehr kleiner Menge und vermuthlich erst aus Zersetzungsprodukten der Glucose gebildet. Aus Zuckerarten entsteht Mannit ferner durch Gährungsprocesse[9],

[1] Vgl. PAYEN, Ann. **12**, 60 (1834). — W. MEYER u. REICHE, Ann. **47**, 234 (1843). — STENHOUSE, Ann. **51**, 349 (1844). — KNOP u. SCHNEDERMANN, Ann. **49**, 243 (1844). — SCHLOSSBERGER u. DÖPPING, Ann. **52**, 117 (1844). — SMITH, Jb. **1850**, 535. — ROUSSIN, Jb. **1851**, 550. — LUDWIG, Jb. **1857**, 503. — LUCA, Compt. rend. **53**, 383 (1861); **55**, 506 (1862). — MUNTZ, Ann. ch. [5] **8**, 56 (1876). — BOURQUELOT, Compt. rend. **108**, 568 (1889); **111**, 534 (1890). — VINCENT u. DELACHANAL, Compt. rend. **114**, 486 (1892). — KWASNIK, Cöthener Chem. Ztg. **16**, 109 (1892). — MEUNIER, Ann. ch. [6] **22**, 431 (1891).

[2] Vgl. BEILSTEIN, Handb. d. organ. Chem. I, 284 (Hamburg u. Leipzig, 1892).

[3] Vgl. RUSPINI, Ann. **65**, 203 (1846).

[4] THÖRNER, Ber. **11**, 535 (1878); **12**, 1635 (1879).

[5] JAFFÉ, Ztschr. f. physiol. Chem. **7**, 303 (1883).

[6] GORUP-BESANEZ, Ann. **118**, 257 (1860). — DAFERT, Ber. **17**, 228 (1884). — E. FISCHER, Ber. **20**, 831 (1887). — E. FISCHER u. HIRSCHBERGER, Ber. **21**, 1805 (1888).

[7] E. FISCHER u. HIRSCHBERGER, Ber. **21**, 1808 (1888). — E. FISCHER, Ber. **23**, 3684 (1890).

[8] KRUSEMANN, Ber. **9**, 1465 (1876). — SCHEIBLER, Ber. **16**, 3010 (1883). — E. FISCHER, Ber. **23**, 2133 Anm. (1890).

[9] LIEBIG, Jb. **1847/48**, 466. — PASTEUR, Jb. **1857**, 511; **1861**, 728. — STRECKER, Ann. **92**, 80 (1854). — DRAGENDORFF, Jb. **1879**, 854.

so bei der Milchsäuregährung und namentlich in grosser Menge bei der schleimigen Gährung des Rohrzuckers.

Mannit[1] krystallisirt aus Wasser in dicken rhombischen Prismen, aus Alkohol in seidenglänzenden Nadeln, schmilzt[2] bei 165—166°, bedarf etwa 6 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Lösung, ist in kaltem Alkohol sehr wenig, in Aether fast gar nicht löslich und kann nur in kleinen Mengen unzersetzt verflüchtigt werden. Seine wässrige Lösung lenkt die Schwingungsebene des polarisirten Lichts nur so schwach nach links ab ($[\alpha]_D = -0{\cdot}25°$), dass sie ursprünglich für inactiv gehalten wurde; durch freies Aetznatron wird die Linksdrehung beträchtlich vermehrt; dagegen ist Mannitlösung bei Gegenwart von Borax oder einigen anderen Salzen stark rechtsdrehend[3].

Die Structur des Mannits ergiebt sich daraus, dass er durch Jodwasserstoffsäure in ein normales[4] secundäres Hexyljodid übergeführt wird (vgl. S. 189, 184 [Tab.], 167), welches übrigens nach einer neueren Untersuchung[5] wahrscheinlich nicht die ihm bisher zugeschriebene Constitution $CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CHJ{\cdot}CH_3$ (2-Jod-hexan) besitzt, sondern als Aethylpropylcarbinjodid $CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CHJ{\cdot}CH_2{\cdot}CH_3$ (3-Jod-hexan) aufzufassen ist.

Abkömmlinge des Mannits. Mannithexanitrat[6] $C_6H_8(O{\cdot}NO_2)_6$ (Nitromannit) krystallisirt in weissen Nadeln, schmilzt bei 112—113°, zersetzt sich bei vorsichtigem stärkeren Erhitzen ohne Explosion, verpufft aber stark bei plötzlichem Erhitzen und explodirt durch Schlag sehr heftig. — Mannithexaacetat[7] $C_6H_8(O{\cdot}CO{\cdot}CH_3)_6$ bildet schöne rhombische Krystalle, schmilzt bei 119°. — Das Triaethylidenacetal des Mannits[8] $C_6H_8(O_2{:}CH{\cdot}CH_3)_3$ (vgl. S. 603) bildet feine weisse Nadeln, schmilzt bei 174°, sublimirt leicht, siedet unzersetzt bei 285°, ist in kaltem Wasser nicht, in heissem ziemlich löslich.

Anhydride. Aus dem Mannit erhält man durch Erhitzen auf 200°, durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure und unter anderen Bedingungen eine dickflüssige Substanz, welche durch längeres Kochen ihrer wässerigen Lösung in Gegenwart von Alkalien oder Bleioxyd wieder theilweise in Mannit übergeführt wird, Mannitan[9] genannt ist, ungefähr die Zusammensetzung des ersten Mannitanhydrids

[1] Vgl. Berthelot, Ann. ch. [3] **47**, 301 (1856).

[2] Landolt, Ztschr. f. physik. Chem. **4**, 365 (1889).

[3] Vgl. Biot, Compt. rend. **14**, 49 (1842). — Bouchardat, Compt. rend. **80**, 120 (1875). — Vignon, Ann. ch. [5] **2**, 433 (1874). — Muntz u. Aubin, Ann. ch. [5] **10**, 553 (1877). — Klein, Compt. rend. **86**, 826 (1878). — E. Fischer, Ber. **23**, 385 (1890).

[4] Le Bel u. Wassermann, Compt. rend. **100**, 1589 (1885).

[5] Combes u. Le Bel, Bull. [3] **7**, 551 (1892).

[6] Domonte u. Menard, Compt. rend. **24**, 391 (1847). — Sobrero, Compt. rend. **25**, 121 (1847). — Strecker, Ann. **73**, 59 (1850). — A. u. W. Knop, Ann. **74**, 350 (1850). J. pr. **56**, 337 (1852). — Dessaignes, Ann. **81**, 251 (1852). — Mills, Jb. **1864**, 584. — Tichanowicz, Ztschr. Chem. **1864**, 482. — Bouchardat, Ann. ch. [5] **6**, 125 (1875). — Sokoloff, Ber. **12**, 688, 698 (1879).

[7] Schützenberger, Ann. **160**, 94 (1871). — Bouchardat, Ann. ch. [5] **6**, 107 (1875). — Franchimont, Ber. **12**, 2059 (1879). [8] Meunier, Ann. ch. [6] **22**, 415 (1891).

[9] Berthelot, Ann. ch. [3] **47**, 306 (1856). — Bouchardat, Ann. ch. [5] **6**, 100 (1875). — Vignon, Ann. ch. [5] **2**, 458 (1874). — Alechin, Ber. **17c**, 282 (1884).

$C_6H_{12}O_5$ besitzt, aber wohl kaum einheitlich ist. — Eine ebenfalls syrupartige Substanz von der Zusammensetzung des zweiten Mannitanhydrids $C_6H_{10}O_4$ — Mannid[1] genannt — entsteht beim Erhitzen von Mannit mit Buttersäure auf 200—250°. Besser charakterisirt ist der Isomannid[2] $C_6H_{10}O_4$, welcher bei der Destillation des Mannits im Vacuum entsteht, auch durch längeres Kochen desselben mit käuflicher Salzsäure erhalten wird, grosse monokline Krystalle bildet, bei 87° schmilzt, unter 30 mm bei 176°, unter gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt bei 274° siedet, in Wasser und Weingeist sehr löslich, in Aether nicht löslich ist und nach rechts dreht. Eine isomere Verbindung — β-Mannid[3] — entsteht durch Reduction von Mannitdichlorhydrin, krystallisirt aus Wasser in grossen glänzenden Prismen, schmilzt bei 119° und siedet unter 16 mm Druck fast unzersetzt zwischen 205 und 210°.

Nach Emil Fischer[4] werden die stereoisomeren, zur Zuckergruppe gehörigen oder dazu in näherer Beziehung stehenden Verbindungen — unabhängig von ihrem eigenen Drehungsvermögen — mit den Buchstaben *d* (dextro) und *l* (laevo) bezeichnet, je nachdem sie mit einer rechtsdrehenden oder einer linksdrehenden Aldose in genetischer Beziehung stehen; die inactiven Verbindungen, welche durch Vereinigung zweier optischen Antipoden entstehen, erhalten die Bezeichnung *i*. Da der bisher besprochene gewöhnliche Mannit mit der rechtsdrehenden Mannose correspondirt (vgl. S. 607), so ist er als ***d*-Mannit** zu bezeichnen. E. Fischer ist es nun im Laufe seiner klassischen Untersuchungen über die Zuckergruppe gelungen, auch die optisch entgegengesetzte Modification — den ***l*-Mannit** — und die durch die Vereinigung beider entstehende inactive Modification — den ***i*-Mannit** — zu gewinnen.

Der *l*-Mannit[5] entsteht durch Reduction der *l*-Mannose (vgl. Kap. 35) mit Natriumamalgam, ist dem gewöhnlichen Mannit sehr ähnlich, krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, schmilzt bei 163—164°, zeigt in wässriger Lösung eine kaum wahrnehmbare Drehung, erlangt aber durch Borax-Zusatz eine beträchtliche Linksdrehung, deren Stärke der unter gleichen Bedingungen beobachteten Rechtsdrehung des gewöhnlichen Mannits entspricht.

Der *i*-Mannit[6] entsteht durch Reduction von *i*-Mannose, wird durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure theilweise wieder in *i*-Mannose übergeführt, krystallisirt aus Wasser in kleinen Prismen, schmilzt bei 168° und bleibt auch bei Borax-Zusatz inactiv. Besonders wichtig ist seine Bildung durch Reduction der synthetisch gewinnbaren Zuckerart α-Akrose (*i*-Fructose vgl. Kap. 35); er wird daher auch als α-Akrit[7] bezeichnet.

---

[1] Berthelot, Ann. ch. [3] **47**, 312 (1856). — C. Liebermann, Ber. **17**, 874 (1884).
[2] Fauconnier, Compt. rend. **95**, 991 (1882). Bull. **41**, 119 (1883). — Alechin, Ber. **17c**, 282 (1884).
[3] Siwolobow, Ber. **17c**, 282 (1884). Ann. **233**, 372 (1886).
[4] Ber. **23**, 371 (1890).
[5] Ber. **23**, 375, 385 (1890). [6] Ber. **23**, 383, 390 (1890).
[7] E. Fischer u. Tafel, Ber. **22**, 100 (1889).

Sorbite[1]. In den drei Manniten liegen Verbindungen vor, die nur in ihrem Verhalten gegen das polarisirte Licht wesentlich differiren, in allen übrigen Eigenschaften aber theils völlige Uebereinstimmung, theils die grösste Aehnlichkeit zeigen; im Anschluss daran sind nun zwei Alkohole $C_6H_{14}O_6$ zu erwähnen, die unter einander in ganz analoger Beziehung stehen, von den Manniten aber wesentlich verschieden sind, obgleich die Isomerie ebenfalls nur auf verschiedenartige Configuration in Bezug auf die einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatome zurückzuführen ist. Der eine dieser Alkohole ist zuerst im Vogelbeersaft aufgefunden und daher Sorbit genannt; er ist in vielen Früchten — so im Saft der Pflaumen, Kirschen, Aepfel, Birnen, Mispeln, Pfirsiche etc. — enthalten, krystallisirt aus Wasser in feinen farblosen Nadeln, welche Krystallwasser enthalten, verliert das Krystallwasser etwas über 100°, schmilzt wasserfrei bei 110—111° und ist für sich linksdrehend ($[\alpha]_D = -1\cdot73°$), bei Gegenwart von Borax rechtsdrehend. Durch Reduction mit Jodwasserstoff liefert er secundäres normales Hexyljodid. Mit dem natürlichen Sorbit ist der sechswerthige Alkohol identisch, der durch Reduction des Traubenzuckers entsteht; da der rechtsdrehende Traubenzucker also die entsprechende Aldose darstellt, so ist dieser Sorbit als *d*-Sorbit zu bezeichnen; als Ketose entspricht ihm die *d*-Fructose durch deren Reduction er ebenfalls — und zwar neben Mannit (vgl. S. 607) — erhalten wird. — Der ihm optisch entgegengesetzte *l*-Sorbit ist durch Reduction von *l*-Gulose (vgl. Kap. 35) gewonnen und nur durch das optische Verhalten vom *d*-Sorbit zu unterscheiden.

Dulcit[2] (Melampyrin, Evonymit) endlich ist ein isolirt dastehender sechsatomiger Alkohol $C_6H_{14}O_6$, welcher bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure ebenfalls normales secundäres Hexyljodid liefert und daher gleichfalls als normales Hexaoxyhexan aufzufassen ist. Die Manna von Madagascar besteht fast ausschliesslich aus Dulcit, den man daraus direct durch Ausziehen mit heissem Wasser erhält; er findet sich ferner im Kraut von Melampyrum nemorosum, im Cambialsaft von Evonymus

[1] Boussingault, Ann. ch. [4] **26**, 376 (1872). — Hitzemann u. Tollens, Ber. **22**, 1048 (1889). — Vincent u. Delachanal, Compt. rend. **108**, 147, 354 (1889); **109**, 676 (1889); **111**, 51 (1890); **114**, 486 (1892). — Meunier, Compt. rend. **108**, 148 (1889); **111**, 49 (1890). Ann. ch. [6] **22**, 423 (1891). — E. Fischer, Ber. **23**, 3685 (1890). — E. Fischer u. Stahel, Ber. **24**, 535, 2144 (1891). — A. Freund, J. pr. [2] **43**, 545 (1891). — Gernez, Compt. rend. **113**, 1031 (1891).

[2] Hünefeld, J. pr. **7**, 233 (1836); **9**, 47 (1836). — Laurent, Ann. **76**, 358 (1850); **80**, 345 (1851). — Jacquelain, Ann. **80**, 345 (1851). — Eichler, Jb. **1856**, 665. — Béchamp, Compt. rend. **51**, 255 (1860). — Kubel, J. pr. **85**, 372 (1862). — Gilmer, Ann. **123**, 372 (1862). — Wanklyn u. Erlenmeyer, Ztschr. Chem. **1862**, 641. — Carlet, Ann. **117**, 143 (1861). — Bouchardat, Ann. ch. [4] **27**, 68, 145 (1872). — Hecht, Ann. **165**, 146 (1873). — Champion, Compt. rend. **78**, 1150 (1874). — Claesson, J. pr. [2] **20**, 15 (1879). — Muntz u. Marcano, Ann. ch. [6] **3**, 283 (1884). — E. Fischer u. Tafel, Ber. **20**, 3390 (1887). — E. Fischer u. Hertz, Ber. **25**, 1261 (1892). — Crossley, ebenda, 2564.

europaeus und einigen anderen Pflanzen und entsteht durch Reduction der beiden optisch entgegengesetzten Galactosen. Dulcit krystallisirt in monoklinen Säulen, schmilzt bei 188·5°, bedarf bei gewöhnlicher Temperatur etwa 30 Th. Wasser zur Lösung, ist in Weingeist sehr wenig, in Aether gar nicht löslich. Der Dulcit ist optisch inactiv und zwar als eine durch intramoleculare Conpemsation inactive, also nicht spaltbare Modification aufzufassen (vgl. Kap. 35).

Rhamnohexit[1] $C_7H_{16}O_6$ ist ein sechsatomiger Alkohol der 7. Reihe, $CH_3 \cdot (CH \cdot OH)_5 \cdot CH_2 \cdot OH$, welcher durch Reduction der Rhamnohexose $C_7H_{14}O_6$ (vgl. Kap. 35) gewonnen ist, aus heissem Alkohol in kleinen farblosen Prismen krystallisirt, bei 173° schmilzt und nach rechts dreht ($[\alpha]_D^{20}$ in 9-procentiger, wässriger Lösung = + 14°).

Sieben- bis neunwerthige Alkohole.

Von den den sechswerthigen Alkoholen entsprechenden Zuckerarten (Hexosen) ausgehend kann man, wie Emil Fischer gezeigt hat, synthetisch höherwerthige Alkohole aufbauen. Man erhält zunächst durch Addition von Cyanwasserstoff an die Hexosen ein Nitril (bezw. zwei stereoisomere Nitrile); die Nitrile liefern durch Verseifung Hexaoxycarbonsäuren; aus letzteren entstehen durch Reduction mit Natriumamalgam Zucker mit 7 Sauerstoffatomen (Heptosen) und durch weitere Reduction die entsprechenden siebenwerthigen Alkohole, z. B.:

$$\underset{\text{Mannose}}{\begin{matrix}CHO\\|\\(CH\cdot OH)_4\\|\\CH_2\cdot OH\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Mannose-Cyanhydrin}}{\begin{matrix}CN\\|\\CH\cdot OH\\|\\(CH\cdot OH)_4\\|\\CH_2\cdot OH\end{matrix}} \dashrightarrow \underset{\text{Mannosecarbonsäure}}{\begin{matrix}CO_2H\\|\\(CH\cdot OH)_5\\|\\CH_2\cdot OH\end{matrix}} \dashrightarrow$$

$$\underset{\text{Mannoheptose}}{\begin{matrix}CHO\\|\\(CH\cdot OH)_5\\|\\CH_2\cdot OH\end{matrix}} \dashrightarrow \underset{\text{Mannoheptit.}}{\begin{matrix}CH_2\cdot OH\\|\\(CH\cdot OH)_5\\|\\CH_2\cdot OH\end{matrix}}$$

Auf diesem Wege ist aus der *d*-Mannose ein Alkohol $C_7H_{16}O_7$ erhalten, der demnach als *d*-Mannoheptit[2] bezeichnet werden kann; er hat sich als identisch erwiesen mit dem schon vorher in der Natur aufgefundenen **Perseït**, welcher von Muntz u. Marcano[3] und von Maquenne[4] eingehend untersucht ist. Der Perseït ist reichlich in den Früchten und Blättern von Laurus persea — einem in den Tropen sehr verbreiteten Baume — enthalten; er krystallisirt aus Wasser in mikroskopischen Nädelchen, schmilzt bei 188°, erfordert bei gewöhnlicher Temperatur etwa 16 Th.

---

[1] E. Fischer u. Piloty, Ber. **23**, 3106, 3827 (1890).
[2] E. Fischer u. Passmore, Ber. **23**, 935, 2231 (1890).
[3] Ann. ch. [6] **3**, 279 (1884).
[4] Ann. ch. [6] **19**, 1 (1890). Compt. rend. **114**, 1066 (1892).

Wasser zur Lösung, ist in warmem Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr wenig löslich; die wässrige Lösung, für sich inactiv, wird durch Zusatz von Borax stark rechtsdrehend. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff liefert der Perseït einen Kohlenwasserstoff C_7H_{12} und ein Heptyljodid $C_7H_{15}J$.

Indem man für dieselbe Reactionsfolge, die von der Mannose zum Perseït führt, die Mannoheptose (s. S. 611) zum Ausgangspunkt nimmt, gelangt man zum ***d*-Mannoctit**[1] $C_8H_{18}O_8 = CH_2OH \cdot (CH \cdot OH)_6 \cdot CH_2 \cdot OH$ — mikroskopische Täfelchen, die bei 258° schmelzen und selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

In analoger Weise sind von der *d*-Glucose als Ausgangspunkt die folgenden Alkohole gewonnen worden[2]: **α-Glucoheptit** $C_7H_{16}O_7$ (Schmelzpunkt: 127—128°, optisch inactiv durch intramoleculare Compensation), **α-Glucooctit** $C_8H_{18}O_8$ (Schmelzpunkt 141°, schwach rechtsdrehend) und **α-Glucononit** $C_9H_{20}O_9$ (Schmelzpunkt 194°). Alle drei Verbindungen sind in heissem Wasser leicht löslich.

Dreiundzwanzigstes Kapitel.

Verbindungen, welche zugleich Halogenatome und Hydroxylgruppen enthalten, und ihre Derivate.

(Halogenderivate der Aether und Ester. — Halogenhydrine. — Trichloräthylalkohol und ähnliche Verbindungen. — Halogenderivate von Schwefelverbindungen).

Halogenderivate der Aether und Ester.

Bei der Besprechung der mehratomigen Alkohole ist mehrfach hervorgehoben worden, dass mehrere Hydroxylgruppen sich in der Regel an ein und demselben Kohlenstoffatom nicht neben einander halten können (S. 558, 578). Dasselbe gilt für die Combination von Halogenatomen mit Hydroxylgruppen; Verbindungen, deren Molecül die Gruppe $>C<^{OH}_{Cl}$ enthält, sind nicht bekannt. Wo sie sich bilden könnten, erhält man stattdessen meist durch Abspaltung von Halogenwasserstoff:

$$>C<^{Cl}_{OH} - HCl = >CO$$

Aldehyde oder Ketone.

Ein bei 68° siedendes Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf Formaldehyd wird freilich von Lösekann[3] als Chlormethylalkohol $CH_2Cl(OH)$ angesprochen; eine Bestätigung dieser Auffassung ist noch abzuwarten.

[1] E. Fischer u. Passmore, Ber. **23**, 2235 (1890).
[2] E. Fischer, Ann. **270**, 80, 98, 107 (1892).
[3] Cöthener Chem.-Ztg. **1890**, 1408. D. R.-Pat. 57621, vgl. Ber. **25c**, 92 (1892). — Vgl. auch v. Hemmelmayr, Monatsh. **12**, 89 (1891).

Ist aber das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Radicale vertreten, so können Halogenatome mit dem Sauerstoffatom, das nun äther- bezw. esterartig gebunden ist, am gleichen Kohlenstoffatom haften. Derivate der für sich unbeständigen halogenisirten Alkohole sind also existenz-fähig:

$$CH_2\begin{cases}Cl\\O\cdot CH_3\end{cases} \qquad \begin{matrix}CH_3\cdot CH\begin{cases}Cl\\ \end{cases}\\ \quad\;\; >O\\ CH_3\cdot CH\begin{cases} \\Cl\end{cases}\end{matrix} \qquad CH_3\cdot CH\begin{cases}Cl\\O\cdot CO\cdot CH_3\end{cases}.$$

Es gehören hierher die ihren Bildungsweisen nach S. 394—395 besprochenen Verbindungen, welche aus Aldehyden durch Einwirkung von Chlorwasserstoff, Halogenalkylen und Säurechloriden entstehen (vgl. auch S. 404).

Bei der Einwirkung chlorirender Mittel auf Alkohole richtet das Chlor seine Wirkung zunächst auf das hydroxylirte Kohlenstoffatom; in Folge der Unbeständigkeit der sich vielleicht zuerst bildenden Substitutionsproduke wie $CH_3\cdot CHCl(OH)$ erhält man daher aus primären Alkoholen nicht Substitutionsprodukte der Alkohole, sondern der Aldehyde (vgl. Chloral, Kap. 33). Auf Aether dagegen wirkt Chlor direkt substituirend ein.

Halogenderivate des Dimethyläthers. Es entstehen direct durch Chlorirung[1]: Monochlormethyläther $CH_2Cl\cdot O\cdot CH_3$ (Siedepunkt 59·5°), Dichlormethyläther $C_2H_4Cl_2O$ (Siedepunkt 105°, spec. Gew. bei 20°: 1·315), Tetrachlormethyläther $C_2H_2Cl_4O$ (Siedepunkt gegen 130°, spec. Gew. bei 20°: 1·606) und Perchlormethyläther C_2Cl_6O (spec. Gew. 1·594); letztere Verbindung siedet unter Zerfall (vielleicht in CCl_4 und $COCl_2$) schon bei etwa 100°.

Durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Formaldehyd bezw. Oxymethylen[2] sind die symmetrischen Dihalogenderivate erhalten worden: $(CH_2Cl)_2O$ (Siedepunkt 102—108°), $(CH_2Br)_2O$ (Siedepunkt 148·5—151·5°) und $(CH_2J)_2O$ (Siedepunkt 219°); es sind ölige, an der Luft rauchende Flüssigkeiten von scharfem Geruch, in Wasser unlöslich; von heissem Wasser werden sie rasch im Sinne der Gleichung

$$(CH_2Br)_2O + H_2O = 2\,CH_2O + 2\,HBr$$

zersetzt.

In analoger Weise kann Monochlormethyläther sehr leicht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemisch von Formaldehyd und Methylalkohol[3] erhalten werden:

$$CH_2O + CH_3(OH) + HCl = CH_2Cl\cdot O\cdot CH_3 + H_2O\,.$$

Ueber **Halogenderivate des Diäthyläthers**[4] vgl. S. 197—198.

Auch Säureester lassen sich derart chloriren, dass das Chlor neben

[1] Regnault, Ann. **34**, 29 (1840). — Friedel, Compt. rend. **84**, 247 (1877). — Butlerow, Ztschr. Chem. **1865**, 618. — Kleber, Ann. **246**, 97 (1888).

[2] Tischtschenko, Ber. **20c**, 701 (1887). — Lösekann, Cöthener Chem. Ztg. **1890**, 1408.

[3] Henry, Compt. rend. **113**, 370 (1891).

[4] S. auch Godefroy, Compt. rend. **102**, 869 (1886).

das alkoholische Sauerstoffatom tritt[1]; so entsteht z. B. aus Essigsäuremethylester der Essigsäurechlormethylester $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH_2Cl$ (Siedepunkt 115°, spec. Gew. bei 14°: 1·195).

Halogenderivate der Alkohole, welche an je ein Kohlenstoffatom nicht mehr als ein Chloratom gebunden enthalten, oder Halogenhydrine.

Bildungsweisen. Diejenigen Halogenderivate der Alkohole, welche aus mehrwerthigen Alkoholen durch theilweisen Ersatz der Hydroxylgruppen mittelst Chlor, Brom, Jod hervorgehen, bezeichnet man als Halogenhydrine (vgl. S. 563, 582); sie enthalten an den einzelnen Kohlenstoffatomen nie mehr als je eine Hydroxylgruppe oder je ein Halogenatom:

$CH_2Cl\cdot CH_2(OH)$	$CH_2(OH)\cdot CHCl\cdot CH_2Cl$
Aethylenglykolchlorhydrin	Glycerindichlorhydrin
od. Chloräthylalkohol	od. Dichlorpropylalkohol.

Sie entstehen aus den mehrwerthigen Alkoholen durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure[2] oder Bromwasserstoffsäure[3] (nicht mit Jodwasserstoff, vgl. S. 582, 603):

$$CH_2(OH)\cdot CH_2(OH) + HBr = CH_2(OH)\cdot CH_2Br + H_2O\,.$$

Zur Bildung von Halogenhydrinen stehen ferner die folgenden Additionsreactionen ungesättigter Verbindungen zur Verfügung:

Addition von unterchloriger Säure[4] an ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder Alkohole

$$CH_2:CH_2 + Cl\cdot OH = CH_2Cl\cdot CH_2(OH)$$
$$CH_2:CH\cdot CH_2(OH) + Cl\cdot OH = CH_2(OH)\cdot CHCl\cdot CH_2(OH)\,,$$

Addition von Halogenen an ungesättigte Alkohole[5]

$$CH_2:CH\cdot CH_2(OH) + J_2 = CH_2J\cdot CHJ\cdot CH_2(OH)\,.$$

Endlich erhält man Halogenhydrine durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Alkylenoxyde (vgl. S. 564, 570):

$$\begin{array}{l} CH_2\diagdown \\ \vert \quad\;\; \rangle O \\ CH_2\diagup \end{array} + HCl = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ \vert \\ CH_2\cdot OH \end{array}\,.$$

Jodhydrine werden häufig aus Chlorhydrinen durch Umsetzung mit Jodkalium gewonnen[6]:

---

[1] Vgl. Malaguti, Ann. **32**, 38, 47 (1839); **37**, 66 (1841). — Cahours, Ann. **64**, 312 (1848). — Henry, Ber. **6**, 739 (1873).

[2] Wurtz, Ann. **110**, 125 (1859). — Bouchardat, Ann. ch. [5] **6**, 114 (1875). Compt. rend. **100**, 453 (1885). — Berthelot, Ann. ch. [3] **41**, 296 (1854). — de Luynes, Ann. ch. [4] **2**, 406 (1864). — Henninger, Ann. ch. [6] **7**, 228 (1886).

[3] Henry, Ann. ch. [4] **27**, 250 (1872). – Veley, Chem. News **47**, 39 (1883). — Champion, Compt. rend. **73**, 114 (1871).

[4] Carius, Ann. **126**, 195 (1863). — Butlerow u. Lohmann, Ann. **144**, 40 (1867). — Hanriot, Ann. ch. [5] **17**, 76 (1879).

[5] Tollens, Ann. **156**, 164 (1870).

[6] Butlerow u. Ossokin, Ann. **144**, 43 (1867). — Claus u. Nahmmacher, Ann. **168**, 21 (1873).

$$CH_2(OH)\cdot CH_2Cl + KJ = CH_2(OH)\cdot CH_2J + KCl\,.$$

Verhalten. Die Halogenhydrine werden als Hydroxylverbindungen durch die Fähigkeit charakterisirt, mit Acetylchlorid unter Esterbildung zu reagiren:

$$CH_2Cl\cdot CH_2(OH) + Cl\cdot CO\cdot CH_3 = CH_2Cl\cdot CH_2(O\cdot CO\cdot CH_3) + HCl\,.$$

Derartige Essigsäureester bilden sich auch direct bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf mehratomige Alkohole[1]:

$$C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 2Cl\cdot CO\cdot CH_3 = C_3H_5\begin{cases}Cl\\Cl\\O\cdot CO\cdot CH_3\end{cases} + H_2O + OH\cdot CO\cdot CH_3\,.$$

Die Halogenatome sind in den Halogenhydrinen ebenso gebunden, wie in den Halogenalkylen, und demnach leicht beweglich. Man benutzt daher vielfach namentlich die Halogenhydrine des Aethylenglykols, um die Oxäthylgruppe $CH_2(OH)\cdot CH_2-$ in mannigfache Verbindungsformen überzuführen, z. B.:

$$CH_2(OH)\cdot CH_2Cl + KSH = CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot SH + KCl$$

$$CH_2(OH)\cdot CH_2Cl + Na_2SO_3 = CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot SO_3Na + NaCl$$

$$CH_2(OH)\cdot CH_2Cl + NH(C_2H_5)_2 = CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2.HCl$$

$$CH_2(OH)\cdot CH_2Cl + N(CH_3)_3 = \begin{matrix}CH_2(OH)\cdot CH_2\\ Cl\end{matrix}\!\!>\!N(CH_3)_3$$

$$CH_2(OH)\cdot CH_2Cl + \begin{matrix}CO\cdot CH_3\\ |\\ CNaH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}CO\cdot CH_3\\ |\\ CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix} + NaCl$$

etc.

Bei der Einwirkung von Alkalien treten Halogenatome und Hydroxylgruppen gleichzeitig in Reaction; indem Hydroxylwasserstoff als Halogenwasserstoff abgespalten wird, entstehen Alkylenoxyde (vgl. S. 564):

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ CH_2\cdot OH\end{matrix} + K\cdot OH = \begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + KCl + H_2O$$

$$\begin{matrix} & CH_2Cl\\ & |\\ CH_2Cl - & CH\cdot OH\end{matrix} + K\cdot OH = \begin{matrix} & CH_2\\ & |\\ CH_2Cl - & CH\end{matrix}\!\!>\!O + KCl + H_2O\,.$$

Die Geschwindigkeit dieser Reaction ist in einigen Fällen von Evans[2] mit Bezug auf die räumliche Configuration der Molecüle untersucht worden. Als besonders interessant sei hervorgehoben, dass durch Einführung von Methylgruppen die Oxydbildung ausserordentlich begünstigt wird; $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ wird viel leichter in das entsprechende Oxyd übergeführt, als $CH_2(OH)\cdot CH_2Cl$; $(CH_3)_2C(Cl)\cdot CH_2(OH)$ noch viel leichter als $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$. Ein ähnlicher Einfluss der Alkylgruppen hat sich für die Anhydridbildung von Dicarbonsäuren herausgestellt (vgl. Kap. 25 u. 26).

Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) können die Halogenatome eliminirt werden; dadurch wird eine Ueberführung höherwerthiger Alkohole in solche von geringerer Werthigkeit möglich[3]:

---

[1] Lourenço, Ann. ch. [3] **67**, 259 (1863).
[2] Ztschr. f. physik. Chem. **7**, 337 (1891).
[3] Lourenço, Ann. **120**, 91 (1861). — Buff, Ann. Suppl. **5**, 249 (1867).

$$\begin{array}{ccccc} CH_2(OH) & & CH_2Cl & & CH_3 \\ | & \succ & | & \succ & | \\ CH_2(OH) & & CH_2(OH) & & CH_2(OH) \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc} CH_2(OH) & & CH_2(OH) & & CH_2(OH) \\ | & & | & & | \\ CH(OH) & \succ & CH(OH) & \succ & CH(OH) \\ | & & | & & | \\ CH_2(OH) & & CH_2Cl & & CH_3 \end{array}$$

Halogenhydrine des Aethylenglykols. Glykolchlorhydrin[1] $CH_2Cl\cdot CH_2(OH)$ (Aethylenchlorhydrin, Chloräthylalkohol) ist eine farblose, in Wasser lösliche Flüssigkeit, siedet bei 128° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·223; durch Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert es Chloressigsäure (vgl. S. 547). Aethylenacetochlorhydrin[2] $CH_2Cl\cdot CH_2(O\cdot CO\cdot CH_3)$ (Aethylenchloracetin) ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, siedet bei 143—145° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·178. — Glykolbromhydrin[3] $CH_2Br\cdot CH_2(OH)$ siedet bei 147° und besitzt bei 8° das spec. Gew. 1·66. — Glykoljodhydrin[4] $CH_2J\cdot CH_2(OH)$ wird aus dem Chlorhydrin durch Erwärmen mit Jodkalium oder Jodnatrium gewonnen, stellt ein in Wasser ziemlich lösliches Oel dar, siedet unter 25 mm Druck unzersetzt bei 85°, unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung und besitzt das spec. Gew. 2·165 bei 19°.

Halogenhydrine des Glycerins.

Für **Monohalogenhydrine** bestehen zwei Isomeriefälle:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2X \quad \text{und} \quad CH_2(OH)\cdot CHX\cdot CH_2(OH);$$

Verbindungen der ersten Art sind Substitutionsprodukte des Propylenglykols; sie werden gewöhnlich als α-Halogenhydrine bezeichnet, während man die der zweiten Formel entsprechenden Derivate des Trimethylenglykols β-Halogenhydrine nennt.

α-Monochlorhydrin[5] $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ (Chlorpropylenglykol) entsteht als Hauptprodukt, wenn Glycerin in gelinder Wärme mit Chlorwasserstoff gesättigt, dann längere Zeit auf 100° erhitzt wird. Es ist ein mit Wasser mischbares Oel, siedet unter 18 mm Druck bei 139° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·338; die Constitution folgt aus seiner Reducirbarkeit zu Propylenglykol. — α-Monobromhydrin[6] $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2Br$ siedet unter 17 mm Druck bei 138°; spec. Gew. bei 4°: 1·717.

[1] Wurtz, Ann. **110**, 125 (1859). — Carius, Ann. **124**, 257 Anm. (1862); **126**, 195 (1863). — Butlerow u. Lohmann, Ann. **144**, 40 (1867). — Kriwaxin, Ztschr. Chem. **1871**, 265. — Ladenburg, Ber. **16**, 1407 (1883). — Chanbaloff, Ann. **226**, 326 (1884). — Bouchardat, Compt. rend. **100**, 453 (1885). — Ströh, Ann. **267**, 191 Anm. (1891).

[2] Simpson, Ann. **112**, 148 (1859); **113**, 116 (1860). — Lourenço, Ann. ch. [3] **67**, 260 (1863). Ann. **114**, 126 (1860). — Schützenberger u. Lippmann, Ann. **138**, 325 (1865). — Ladenburg u. Demole, Ber. **6**, 1024 (1873). — Henry, Ber. **7**, 70 (1874).

[3] Lourenço, Ann. ch. [3] **67**, 284 (1863). — Henry, Ann. [4] **27**, 250 (1872). — Demole, Ber. **9**, 48 (1876).

[4] Butlerow u. Ossokin, Ann. **144**, 42 (1867). — Demuth u. V. Meyer, Ann. **256**, 28 (1889). — Henry, Ber. **24c**, 75 (1891).

[5] Berthelot, Ann. ch. [3] **41**, 296 (1854) — Reboul, Ann. Suppl. **1** 283 (1861) — Lourenço, Ann. **120**, 91 (1861). — Buff, Ann. Suppl. **5**, 249 (1867). — Hanriot, Ann. ch. [5] **17**, 67 (1879). — Bigot, Ann. ch. [6] **22**, 481 (1891).

[6] Berthelot u. de Luca, Ann. **101**, 67 (1857). — Veley, Chem. News **47**, 39 (1883). — Fink, Monatsh. **8**, 562 (1887).

β-Monochlorhydrin[1] $CH_2(OH)\cdot CHCl\cdot CH_2(OH)$ (Chlortrimethylenglykol) bildet sich in kleiner Menge als Nebenprodukt beim Erhitzen von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Glycerin auf 100°; es entsteht ferner durch Addition von unterchloriger Säure an Allylalkohol, siedet unter 18 mm Druck bei 146° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·328.

Die inneren Anhydride der α-Halogenhydrine:

$$\underbrace{CH_2 - CH}_{O} - CH_2X$$

werden **Epihalogenhydrine** genannt.

Epichlorhydrin[2] $\underbrace{CH_2\cdot CH}_{O}\cdot CH_2Cl$ (Chlorpropylenoxyd) ist eines der Einwirkungsprodukte von Phosphorpentachlorid auf Glycerin; es entsteht aus den beiden isomeren Dichlorhydrinen durch Behandlung mit Alkali:

$$\left.\begin{array}{l} CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot OH \\ CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl \end{array}\right\} - HCl = CH_2Cl\cdot \overbrace{CH - CH_2}^{O}$$

und kann daher aus dem rohen gewöhnlichen Dichlorhydrin (s. S. 619) dargestellt werden. Es ist ein farbloses, nach Aether und Chloroform riechendes Oel, siedet bei 118—119°, besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·180 und ist in Wasser unlöslich. Es gleicht dem Aethylenoxyd (vgl. S. 564) durch seine Neigung zu Additionsreactionen; durch Erhitzen mit Wasser liefert es α-Monochlorhydrin; Chlorwasserstoff fixirt es in energischer Reaction unter Bildung von α-Dichlorhydrin (vgl. S. 618); mit Säurechloriden vereinigt es sich zu Dichlorhydrinestern:

$$C_3H_5Cl:O + Cl\cdot CO\cdot CH_3 = C_3H_5Cl_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\,,$$

mit Alkyljodiden zu Chlorjodhydrinäther:

$$C_3H_5Cl:O + CH_3J = C_3H_5ClJ\cdot O\cdot CH_3\,.$$

Epibromhydrin[3,4] C_3H_5BrO siedet bei 138—140° (spec. Gew. bei 14°:1·615); Epijodhydrin[4] C_3H_5JO siedet bei etwa 170° (spec. Gew. bei 13°:2·03).

Das dem gewöhnlichen Epichlorhydrin isomere β-Epichlorhydrin[5] $\underbrace{CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2}_{O}$ (Chlortrimethylenoxyd) ist neuerdings erhalten, indem Allylalkohol mit Chlorjod vereinigt, das Additionsprodukt mit Aetznatron behandelt wurde:

---

[1] Henry, Ber. **5**, 449 (1872). — Hanriot, Ann. ch. [5] **17**, 73, 76 (1879). Bull. **32**, 552 (1879).

[2] Berthelot, Ann. ch. [3] **41**, 299 (1854). — Reboul, Ann. Suppl. **1**, 221, 239 (1861). — Lourenço, Ann. ch. [3] **67**, 369 (1863). — Buff, Ann. Suppl. **5**, 251 (1867). — Darmstädter, Ann. **148**, 119 (1868). — Truchot, Ann. **138**, 297 (1866). — Tollens u. Münder, Ztschr. Chem. **1871**, 252. — Claus u. Stein, Ber. **10**, 556 (1877). — Prevost, J. pr. [2] **12**, 160 (1875). — Hübner u. Müller, Ann. **159**, 184 (1871). — Laufer, Jb. **1876**, 343. — Thorpe, Journ. Soc. **37**, 206 (1880). — Silva, Compt. rend. **93**, 420 (1881). — R. Schiff, Ann. **220**, 99 (1883). — Fauconnier, Bull. **50**, 213 (1888). Compt. rend. **107**, 629 (1888). — Paal, Ber. **21**, 2971 (1888). — Bigot, Ann. ch. [6] **22**, 434 (1891). — Brühl, Ber. **24**, 660 (1891). — Tornoë, ebenda, 2676.

[3] Berthelot u. de Luca, Ann. **101**, 71 (1857). — Reboul, Ann. Suppl. **1**, 227 (1861). — Linnemann, Ann. **125**, 310 (1863).

[4] Reboul, Ann. Suppl. **1**, 227 (1861).

[5] Bigot, Ann. ch. [6] **22**, 460 (1891).

$$CH_2{:}CH\cdot CH_2OH + ClJ = CH_2J\cdot CHCl\cdot CH_2OH = \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2} + HJ\,.$$

Das β-Epichlorhydrin entsteht in dieser Reaction neben Allylalkohol, gewöhnlichem Epichlorhydrin und Epijodhydrinen; es siedet bei 132—134°, unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Epichlorhydrin wesentlich dadurch, dass es beim Erhitzen mit angesäuertem Wasser nicht verändert wird, und liefert, mit nascirendem Wasserstoff behandelt, Allylalkohol.

Dihalogenhydrine des Glycerins können in zwei Modificationen auftreten:

$CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$	$CH_2Cl\cdot CHCl\cdot CH_2(OH)$
Symmetr. Dichlorhydrin	Unsymmetr. Dichlorhydrin
Dichlorisopropylalkohol	Dichlorpropylalkohol.

Trotz zahlreicher Untersuchungen liegen die Isomerieverhältnisse der Dihalogenhydrine noch nicht ganz klar.

Man bezeichnet als α-Dichlorhydrin[1] eine ölartige Flüssigkeit, welche den Hauptbestandtheil des gewöhnlichen, durch Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin erhältlichen Dichlorhydrins (s. S. 619) bildet, in reinem Zustand durch Addition von Chlorwasserstoff an Epichlorhydrin gewonnen wird, bei 174—175° siedet, bei 19° das spec. Gew. 1·367 besitzt und bei 19° in 9 Th. Wasser löslich ist. Durch Oxydation mit concentrirter Salpetersäure liefert es Chloressigsäure neben Chlordinitromethan. Da es verschieden ist von dem durch Addition von Chlor an Allylalkohol entstehenden β-Dichlorhydrin (s. S. 619), dem sicher die unsymmetrische Formel zukommt, so liegt es nahe, dieses α-Dichlorhydrin als die symmetrisch constituirte Verbindung:

$$CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$$

zu betrachten. Bei dieser Auffassung ist indess die Thatsache, dass durch Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung des α-Dichlorhydrins Allylalkohol, auf diejenige seines Essigsäureesters Allylacetat entsteht, befremdlich, immerhin aber nicht unerklärlich; es könnte bei der Reaction zwischen Natrium und Dichlorhydrin der Allylalkohol aus intermediär gebildetem Epichlorhydrin entstehen:

$$CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl + Na = \overset{O}{\widehat{CH_2\cdot CH}}\cdot CH_2Cl + NaCl + H\,,$$

$$\overset{O}{\widehat{CH_2\cdot CH}}\cdot CH_2Cl + Na = \overset{O}{\widehat{CH_2\cdot C}}{:}CH_2 + NaCl + H\,,$$

$$\overset{O}{\widehat{CH_2\cdot C}}{:}CH_2 + H_2 = CH_2(OH)\cdot CH{:}CH_2\,.$$

Diese Erklärung kann freilich auf die Bildung des Allylacetats aus dem Essigester des Dichlorhydrins nicht angewendet werden; allein es ist fraglich, ob nicht schon bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf α-Dichlorhydrin eine Umlagerung unter vorübergehender Bildung von Epichlorhydrin stattfindet:

$$CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl - HCl = \overset{O}{\widehat{CH_2\cdot CH}}\cdot CH_2Cl,$$

$$\overset{O}{\widehat{CH_2\cdot CH}}\cdot CH_2Cl + Cl\cdot CO\cdot CH_3 = \underset{CH_2\cdot CHCl\cdot CH_2Cl}{O\cdot CO\cdot CH_3}\,.$$

[1] Berthelot, Ann. ch. [3] **41**, 297 (1854). — Reboul, Ann. Suppl. **1**, 225 (1861). — Markownikoff, Ann. **208**, 349 (1873). — Kelly, Ber. **11**, 2222 (1878). — Tornoë, Ber. **21**, 1285 (1888); **24**, 2670 (1891). — Aschan, Ber. **23**, 1831 (1890). — Bigot, Ann. ch. [6] **22**, 478 (1891).

β-Dichlorhydrin[1] (Allylalkoholchlorid) wird die Verbindung genannt, welche durch Addition von Chlor an Allylalkohol entsteht und demnach zweifellos die Constitution des *α*-*β*-Dichlorpropylalkohols $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2(OH)$ besitzt. Sie entsteht auch aus Allylchlorid durch Anlagerung von unterchloriger Säure, siedet bei 183°, besitzt bei 11·5° das spec. Gew. 1·368 und liefert durch Oxydation mit Salpetersäure *α*-*β*-Dichlorpropionsäure.

Gewöhnliches Dichlorhydrin[2] wird ein Produkt genannt, welches direct durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Glycerin erhalten wird. Meist operirt man derart, dass ein Gemenge von Glycerin und Eisessig zu etwa gleichen Theilen mit Chlorwasserstoffgas, zunächst in der Kälte, dann in der Wärme behandelt wird. Aus dem so gewonnenen Produkt lässt sich nach dem Waschen mit Sodalösung durch fractionirte Destillation *α*-Dichlorhydrin abscheiden; es enthält ferner Acetochlorhydrin. Das gewöhnliche Dichlorhydrin dient zur Darstellung des Epichlorhydrins (vgl. S. 617), welch letzteres zur Gewinnung des reinen *α*-Dichlorhydrins benutzt wird (vgl. S. 618).

Für die Dibromhydrine liegen die Verhältnisse ganz analog, wie für die Dichlorhydrine. *α*-Dibromhydrin[3] (wahrscheinlich $CH_2Br \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$) wird aus Glycerin durch Einwirkung von Bromphosphor erhalten, siedet unter 38 mm Druck bei 124°, besitzt bei 18° das spec. Gew. 2·11, giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Bromessigsäure und Bromdinitromethan, bei der Behandlung mit Natrium in ätherischer Lösung Allylalkohol. — *β*-Dibromhydrin[4] $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2(OH)$ — aus Allylalkohol und Brom — siedet bei 219°, besitzt bei 0° das spec. Gew. 2·168 und giebt durch Oxydation *α*-*β*-Dibrompropionsäure.

α-Dijodhydrin[5] (aus *α*-Dichlorhydrin und Jodkalium) ist ein dickflüssiges Oel vom spec. Gew. 2·4, das nicht unzersetzt destillirbar ist und bei − 16° bis − 20° krystallinisch erstarrt. — *β*-Dijodhydrin[6] $CH_2J \cdot CHJ \cdot CH_2(OH)$ — aus Allylalkohol und Jod — stellt farblose Nadeln dar, schmilzt bei 45° unter Zersetzung, ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich.

Ueber **Halogenhydrine des Erytrits**[7] und **Mannits**[8] vgl. die Originalliteratur.

---

[1] Tollens, Ann. **156**, 164 (1870). — Münder u. Tollens, Ztschr. Chem. **1871**, 252. — Hübner u. Müller, Ann. **159**, 179 (1871). — V. Gegerfeldt, Ann. **154**, 247 (1870). Ber. **6**, 720 (1873). — Henry, Ber. **3**, 352 (1870); **7**, 413 (1874). — Werigo u. Melikoff, Ber. **10**, 1500 (1877). — Tornoë, Ber. **24**, 2670 (1891).

[2] Reboul, Ann. Suppl. **1**, 222 (1861). — Carius, Ann. **122**, 73 (1862). — Hübner u. Müller, Ztschr. Chem. **1870**, 344. Ann. **159**, 170 (1871). — Watt, Ber. **5**, 257 (1872). — Claus, Kölver u. Nahmmacher, Ann. **168**, 43 (1873). — Markownikoff, Ann. **208**, 358 (1873). — Fouconnier u. Sanson, Bull. **48**, 236 (1887). — Fauconnier, Bull. **50**, 212 (1888).

[3] Bethelot u. de Luca, Ann. **101**, 72 (1857). — Henry, Ann. **154**, 369 Anm. (1870). — Zotta, Ann. **174**, 96 (1874). — Aschan, Ber. **21**, 2890 (1888); **23**, 1826, 1831 (1890).

[4] Markownikoff, Ztschr. Chem. **1864**, 68. — Tollens, Ann. **156**, 166 (1870). — Münder u. Tollens, Ann. **167**, 224 (1873). — Weger, Ann. **221**, 83 (1883). — Fink, Monatsh. **8**, 561 (1887).

[5] Claus u. Nahmmacher, Ann. **168**, 21 (1873).

[6] Hübner u. Lellmann, Ber. **14**, 207 (1881).

[7] Luynes, Ann. ch. [4] **2**, 385 (1864). — Champion, Compt. rend. **73**, 114, (1871). — Przybytek, Ber. **17**, 1091 (1884). — Henninger, Ann. ch. [6] **7**, 209 (1886).

[8] Bouchardat, Ann. ch. [5] **6**, 113 (1875). — Fauconnier, Bull. **41**, 121, 123 (1884). — Vgl. auch Griner, Ann. ch. [6] **26**, 378 (1892).

Halogensubstitutionsprodukte der Alkohole, welche an ein Kohlenstoffatom mehrere Halogenatome gebunden enthalten.

Halogenderivate der Alkohole, in deren Molecül ein Kohlenstoffatom mit mehreren Halogenatomen beladen ist, sind aus den entsprechenden halogenirten Aldehyden durch Einwirkung von Zinkalkylen gewonnen[1]. Der Verlauf der Reaction hängt von der Natur des angewendeten Zinkradicals ab; bei Anwendung von Zinkmethyl findet — ganz analog wie bei der Einwirkung auf halogenfreie Aldehyde (vgl. S. 145) — die Synthese eines secundären Alkohols statt:

$$CCl_3\cdot CHO + Zn(CH_3)_2 = CCl_3\cdot CH\begin{cases} CH_3 \\ O\cdot Zn\cdot CH_3 \end{cases},$$

$$CCl_3\cdot CH\begin{cases} CH_3 \\ O\cdot Zn\cdot CH_3 \end{cases} + H_2O = CCl_3\cdot CH\begin{cases} CH_3 \\ OH \end{cases} + ZnO + CH_4 .$$

Zinkäthyl dagegen und seine Homologen vereinigen sich mit dem halogenirten Aldehyd unter Abspaltung von Alkylenen zu Zinkverbindungen des entsprechenden primären Alkohols, aus denen letzterer bei der Zersetzung mit Wasser in Freiheit gesetzt wird; sie wirken mithin als Reductionsmittel:

$$CCl_3\cdot CHO + Zn(C_2H_5)_2 = CCl_3\cdot CH_2\cdot O\cdot Zn\cdot C_2H_5 + C_2H_4 ,$$
$$CCl_3\cdot CH_2\cdot O\cdot Zn\cdot C_2H_5 + H_2O = CCl_3\cdot CH_2\cdot OH + ZnO + C_2H_6 .$$

Dichloräthylalkohol $CHCl_2\cdot CH_2(OH)$ (aus Dichloracetaldehyd und Zinkäthyl) ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, siedet unzersetzt bei 146°, besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·145 und ist in Wasser wenig löslich. — **Trichloräthylalkohol** $CCl_3\cdot CH_2(OH)$ (aus Chloral [Trichloracetaldehyd] und Zinkäthyl) krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 17·8°, siedet bei 151°, riecht angenehm ätherisch und ist in Wasser wenig löslich.

Trichlorisopropylalkohol $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (aus Chloral und Zinkmethyl) krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, schmilzt bei 49·2°, sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur, siedet zwischen 150 u. 160° und riecht campherähnlich.

Aus Butylchloral $C_3H_4Cl_3\cdot CHO$ (vgl. Kap. 33) ist durch Einwirkung von Zinkäthyl ein primärer **Trichlorbutylalkohol** $C_3H_4Cl_3\cdot CH_2(OH)$ (Schmelzpunkt 62°), von Zinkmethyl ein secundärer **Trichloramylalkohol** $C_3H_4Cl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (Schmelzpunkt 50·5°) gewonnen.

Trichloräthylalkohol und Trichlorbutylalkohol — die Reductionsprodukte des Chorals und Butylchlorals — entstehen auch bei Einnahme letzterer Verbindungen im Körper; man findet sie im Urin in Form gepaarter Säuren („Urochloralsäure $C_8H_{11}Cl_3O_7$“), welche durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$ und die halogenirten Alkohole zerfallen[2]:

$$C_8H_{11}Cl_3O_7 + H_2O = C_6H_{10}O_7 + C_2H_3Cl_3O .$$

[1] Gazzarolli-Turnlackh, Ann. **210**, 63 (1881); **213**, 369 (1882); **223**, 149 (1884). — Gazzarolli-Turnlackh u. Popper, Ann. **223**, 166 (1884). — de Lacre, Compt. rend. **104**, 1184 (1887). Bull. **48**, 708, 784 (1887).

[2] v. Mering, Ber. **15**, 1019 (1882). Ztschr. f. physiol. Chemie, **6**, 487 (1882).

Halogenderivate der Mercaptane und anderer Schwefelverbindungen[1].

Das **Perchlormethylmercaptan** $CCl_3 \cdot SCl$ und die **Chlorderivate der Methylsulfosäure** sind bereits im Zusammenhang mit ihren Stammkörpern besprochen; vgl. S. 215, 223—224.

Erwähnenswerth wegen ihrer physiologischen Wirkung sind ferner die **Chlorderivate des Aethylsulfids**[2]. Symmetrisches β-Dichloräthylsulfid $(CH_2Cl \cdot CH_2)_2S$ (Thiodiglykolchlorid), welches aus Thioglykol (vgl. S. 577) durch Einwirkung von Phosphortrichlorid entsteht, ein mit Wasser nicht mischbares, in der Kälte erstarrendes Oel darstellt und bei 217° siedet, ist ein äusserst giftiger Körper und bemerkenswerth als starker, nicht organisirter Entzündungserreger; selbst seine verdünnten Lösungen bringen auf der Haut andauernd eiternde Entzündungen hervor; winzige Mengen seines Dampfes bewirken bei Kaninchen starke Entzündungserscheinungen und schliesslich den Tod durch Pneumonie. Monochloräthylsulfid $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ — ein bei 157° siedendes Oel, durch die Reactionen:

$$C_2H_5 \cdot SK + Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH) = C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH) + KCl,$$

$$3C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH) + PCl_3 = 3C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl + P(OH)_3$$

darstellbar — übt ähnliche, aber schwächere Wirkungen aus, während das Aethylsulfid selbst ganz indifferent ist. Die physiologische Wirkung ist demnach allein vom Chlorgehalt abhängig.

Halogenderivate des Aethyldisulfids[3] entstehen durch Einwirkung von Aethylen auf Chlorschwefel (vgl. S. 445):

$$2CH_2:CH_2 + S_2Cl_2 = (ClCH_2 \cdot CH_2)_2S_2 .$$

Vierundzwanzigstes Kapitel.

Mehrwerthige Nitro- und Amido-Verbindungen. Verbindungen, welche neben Nitro- bezw. Amidogruppen Halogenatome oder Hydroxylgruppen enthalten.

Mehrwerthige Nitroverbindungen.

Dinitroderivate der Grenzkohlenwasserstoffe. Von Dinitroverbindungen, deren Nitrogruppen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen haften[4], ist bisher nur das aus Trimethylenjodid durch Einwirkung von Silbernitrit erhältliche $\omega\omega'$-Dinitropropan $CH_2(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2(NO_2)$ (1·3-Dinitropropan[5]) bekannt. Es ist ein

---

[1] Vgl. Spring und Winssinger, Ber. **15**, 445 (1882); **16**, 326 (1883); **17**, 537 (1884). — Spring u. Lecrenier, Bull. **48**, 623 (1887).

[2] V. Meyer, Ber. **19**, 3260 (1886); **20**, 1729 (1887). — Demuth u. V. Meyer, Ann. **240**, 310 (1887).

[3] Guthrie, Ann. **119**, 90 (1861); **121**, 108 (1862). — Spring u. Lecrenier, Bull. **48**, 629 (1887).

[4] Keppler u. V. Meyer, Ber. **25**, 1709, 2638 (1892).

[5] Vom Genfer Nomenclatur-Congress (1892) ist die Bezeichnung der Substituentenstellung durch Ziffern anstatt der bisher gebräuchlicheren Bezeichnung durch griechische Buchstaben (vgl. S. 535) angenommen worden. Näheres vgl. in dem Anhang am Schluss von Band I.

leicht verharzendes, höchst unbeständiges, weder bei Luftdruck noch im Vacuum destillirbares Oel.

Im Gegensatz dazu sind die in grösserer Zahl bekannten Dinitroverbindungen, deren beide Nitrogruppen am gleichen Kohlenstoffatom haften, beständige, unzersetzt destillirbare Körper. Man gelangt zu ihnen durch folgende Reactionen.

Primäre Dinitroverbindungen der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}\cdot CH(NO_2)_2$ erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure[1] auf Ketone (vgl. S. 410), z. B. Dinitropropan $C_2H_5\cdot CH(NO_2)_2$ aus Butyron $(C_2H_5\cdot CH_2)_2CO$; wendet man gemischte Ketone an, so entsteht die Dinitroverbindung des complexeren Radicals, z. B. Dinitropropan aus Methylpropylketon $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$; aus alkylsubstituirten Acetessigestern $CH_3\cdot CO\cdot \underset{C_nH_{2n+1}}{\underset{|}{CH}}\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ erhält man daher durch Behandlung mit Salpetersäure Dinitroverbindungen $C_nH_{2n+1}\cdot CH(NO_2)_2$, z. B. Dinitroäthan $CH_3\cdot CH(NO_2)_2$ aus Methylacetessigester $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; ebenso entstehen Dinitrokohlenwasserstoffe durch Behandlung der secundären Alkohole mit Salpetersäure, z. B. Dinitrobutan $C_3H_7\cdot CH(NO_2)_2$ aus secundärem Hexylalkohol $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_3H_7$.

Von grösserer Wichtigkeit für die Beurtheilung der Constitution dieser Verbindungen ist die glatte Bildung ihrer Kalisalze aus den Monobromderivaten der primären Mononitroparaffine (vgl. S. 256) durch Einwirkung von Kaliumnitrit bei Gegenwart von Kali[2]:

$$CH_3\cdot CHBr(NO_2) + KNO_2 + KOH = CH_3\cdot CK(NO_2)_2 + KBr + H_2O\,.$$

Secundäre Dinitroverbindungen, wie $(CH_3)_2C\langle{}^{NO_2}_{NO_2}$, bilden sich durch Oxydation der Pseudonitrole[3] (vgl. S. 258—259):

$$(CH_3)_2C\langle{}^{NO}_{NO_2} \longrightarrow (CH_3)_2C\langle{}^{NO_2}_{NO_2}\,.$$

Die Oxydation erfolgt unter dem Einfluss von Chromsäure, tritt aber auch schon beim Erwärmen der Pseudonitrole für sich ein, indem ein Theil unter Abgabe von Stickoxyden zersetzt wird, welch letztere auf den unzersetzten Theil oxydirend wirken. Die Bildung von secundärem Dinitropropan ist ferner bei der Behandlung von Isopropylessigsäure $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ und Isobuttersäure $(CH_3)_2CH\cdot CO_2H$ mit Salpetersäure beobachtet[4].

Wie auf Grund der im Vorstehenden angenommenen Constitutionsformeln erwartet werden muss, unterscheiden sich primäre und secundäre Dinitroverbindungen in ihrem chemischen Charakter sehr wesentlich. Die primären Verbindungen sind, da sie in der Wirkungssphäre der Nitrogruppen noch ein an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom aufweisen, Säuren, welche wohlcharakterisirte, gut krystallisirbare Salze wie $CH_3\cdot CK(NO_2)_2$ bilden und sich daher in wässrigen Alkalien lösen. Die secundären Verbindungen dagegen sind indifferent.

Sehr auffallend ist das Verhalten der Dinitroverbindungen, deren Nitrogruppen an einem und demselben Kohlenstoffatom haften, bei der Reduction; man erhält nicht, wie man erwarten könnte, die entsprechenden Diamidoverbindungen. Vielmehr

[1] Chancel, Compt. rend. **86**, 1405 (1878); **94**, 399 (1882); **96**, 1466 (1883); **99**, 1053 (1884); **100**, 601 (1885). — Kurtz, Ann. **161**, 208 (1872).

[2] ter Meer, Ann. **181**, 1 (1876). — Züblin, Ber. **10**, 2085, 2087 (1877).

[3] V. Meyer u. Locher, Ann. **180**, 147 (1875). — V. Meyer, Lecco u. Forster, Ber. **9**, 702 (1876).

[4] Bredt, Ber. **15**, 2322 (1882).

wird bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure der Stickstoff vollständig abgespalten, und es entsteht aus den secundären Verbindungen einerseits Hydroxylamin, andererseits das entsprechende Keton, z. B. Aceton aus $(CH_3)_2C(NO_2)_2$; aus den primären Verbindungen entsteht einerseits Hydroxylamin und Ammoniak, andererseits die entsprechende Fettsäure, z. B. Essigsäure aus Dinitroäthan (vielleicht bildet sich in diesem Fall zunächst ein Aldehyd, welcher im Entstehungszustand durch Hydroxylamin zu Essigsäure oxydirt wird).

Dies Verhalten kann die Auffassung der fraglichen Verbindungen als wahrer Dinitroverbindungen zweifelhaft erscheinen lassen; die secundären sogenannten Dinitroverbindungen[1] könnten vielleicht die Gruppe

$$\begin{array}{c} \phantom{>C = {}}V \\ >C = \overset{}{N} - O\cdot NO_2 \\ \phantom{>C = {}}\| \\ \phantom{>C = {}}O \end{array}$$

(vgl. S. 259 über die Constitution der Pseudonitrole) enthalten, die primären Verbindungen Salpetersäureester der Hydroxamsäuren (vgl. S. 379) mit der Gruppe

$$-\overset{\diagup OH}{C} = N\cdot O\cdot NO_2$$ sein.

ω_2-**Dinitroäthan** $CH_3\cdot CH(NO_2)_2$ (1.1-Dinitroäthan) ist ein farbloses, in Wasser schwer lösliches Oel von schwach alkoholischem Geruch, siedet bei 185—186° und besitzt bei 23·5° das spec. Gew. 1·350. Das Kaliumsalz bildet reingelbe Krystalle, löst sich in 19·4 Th. Wasser von 12° und explodirt schon bei leisem Schlag sehr heftig.

Primäres Dinitropropan $C_2H_5\cdot CH(NO_2)_2$ (ω_2-Dinitropropan, 1.1-Dinitropropan) ist flüssig, siedet bei 189° und besitzt bei 22·5° das spec. Gew. 1·258. — **Secundäres Dinitropropan** $(CH_3)_2C(NO_2)_2$ (α_2-Dinitropropan, 2·2-Dinitropropan) bildet weisse, campherähnliche Krystalle, schmilzt bei 53°, siedet bei 185·5°, ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig, verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und löst sich in Wasser nur sehr wenig. — $\omega\omega'$-**Dinitropropan** $CH_2(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2(NO_2)$ (1.3-Dinitropropan) ist, wie schon S. 621—622 hervorgehoben wurde, sehr unbeständig und nicht destillirbar; es kann in Form seines Natriumsalzes $C_3H_5(NO_2)_2Na$ — ein weisses, beim Erhitzen heftig explodirendes Pulver — und der durch Einwirkung von aromatischen Diazoverbindungen entstehenden krystallisirbaren Azoderivate isolirt werden, liefert bei der Behandlung mit Brom in alkalischer Lösung ein Tetrabromderivat $CBr_2NO_2\cdot CH_2\cdot CBr_2NO_2$, bei der Reduction mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung neben viel Ammoniak auch Trimethylendiamin.

Primäres Dinitrobutan: $C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH(NO_2)_2$ (1.1-Dinitrobutan) siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 197°; spec. Gew. bei 15°: 1·205; sein Kaliumsalz ist nicht explosiv. — **Secundäres Dinitrobutan** $C_2H_5\cdot C(NO_2)_2\cdot CH_3$ (2.2-Dinitrobutan) ist ebenfalls flüssig und siedet unter geringer Zersetzung bei 199°.

Trinitromethan[2] $CH(NO_2)_3$ **(Nitroform)** entsteht als Ammoniumsalz (gelbe, in Wasser lösliche Krystalle) bei der Einwirkung von Wasser oder Alkohol auf Trinitroacetonitril:

$$\begin{aligned}(NO_2)_3C\cdot CN + 2H_2O &= (NO_2)_3C\cdot CO\cdot O\cdot NH_4 \\ &= (NO_2)_3C\cdot NH_4 + CO_2\,;\end{aligned}$$

[1] Vgl. R. Scholl, Ber. **23**, 3494 (1890).

[2] Schischkow, Ann. **101**, 216 (1856); **103**, 364 (1857); **119**, 247 (1861). — V. Meyer, Ber. **7**, 1744 (1874). — V. Meyer u. Locher, Ann. **180**, 172 (1875).

bei seiner Darstellung muss man mit grösster Vorsicht verfahren; wenn die Zersetzung des Trinitroacetonitrils durch Kochen mit Wasser in der Regel auch ruhig verläuft, so wurde doch einmal bei Verarbeitung von nicht mehr als 7 g unter anscheinend den gewöhnlichen Bedingungen im Züricher Laboratorium eine äusserst heftige Explosion beobachtet. Das freie Nitroform ist farblos, erstarrt unterhalb + 15°, riecht sehr unangenehm, schmeckt bitter, ist im Wasser ziemlich leicht mit dunkelgelber Farbe löslich und explodirt bei raschem Erhitzen heftig. Mit Brom im Sonnenlicht behandelt, liefert es Bromtrinitromethan $CBr(NO_2)_3$.

Trinitroäthan[1] $C_2H_3(NO_2)_3$ — eine bei 55—56° schmelzende, ausserordentlich leicht flüchtige Substanz — ist aus Methylmalonsäure $CH_3 \cdot CH(CO_2H)_2$ durch Behandlung mit Salpetersäure erhalten worden.

Tetranitromethan[2] $C(NO_2)_4$ entsteht aus Nitroform durch Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure und stellt eine farblose, leicht bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar, die bei + 13° krystallinisch erstarrt. Merkwürdigerweise ist es beständiger als Nitroform, es siedet unzersetzt bei 126°.

Halogennitroverbindungen.

Halogennitroderivate des Methans entstehen häufig aus complexeren Kohlenstoffverbindungen durch Spaltung, wenn Halogenverbindungen mit starker Salpetersäure oder Nitroverbindungen mit halogenirenden Agentien behandelt werden. So bildet sich Dichlordinitromethan[3] $CCl_2(NO_2)_2$ — ein zu Thränen reizendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, das bei 15° das spec. Gew. 1·685 zeigt, — bei der Destillation von Naphtalintetrachlorid mit concentrirter Salpetersäure. Bromdinitromethan[4] $CHBr(NO_2)_2$ ist aus Dibromcampher und α-Dibromhydrin $CH_2Br \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$ (vgl. S. 619), Dibromdinitromethan[5] $CBr_2(NO_2)_2$ aus Tribromanilin und anderen aromatischen Bromverbindungen, ferner aus Aethylenbromid durch Behandlung mit Salpetersäure erhalten worden; beide Verbindungen sind stechend riechende, nicht unzersetzt destillirbare Oele und geben mit alkoholischem Kali das gleiche Kaliumsalz $CKBr(NO_2)_2$, welches grosse hellgelbe Krystalle bildet, in warmem Wasser leicht löslich ist und beim Erhitzen explodirt. — Die Trihalogenderivate des Nitromethans bilden sich zuweilen bei dem Zerfall aromatischer Nitroverbindungen unter der Einwirkung von chlorirenden bezw. bromirenden Agentien und werden gewöhnlich aus Pikrinsäure (Trinitrophenol) durch Behandlung mit Chlorkalk bezw. Bromkalk gewonnen. Trichlornitromethan oder Chlorpikrin[6] $CCl_3 \cdot NO_2$ — eine bewegliche Flüssigkeit, welche bei 112° siedet und bei 0° das spec. Gew. 1·692 besitzt, — riecht äusserst stechend und übt heftig reizende Wirkungen auf Augen und Schleimhäute aus; seiner Bildung durch Nitriren von Chloroform ist schon gedacht (S. 540), ebenso seines Uebergangs in Methylamin (S. 242) durch Re-

[1] Franchimont, Rec. trav. chim. **5**, 281 (1886).
[2] Schischkow, Ann. **119**, 248 (1861).
[3] Marignac, Ann. **38**, 16 (1841). — Losanitsch, Ber. **17**, 849 (1884). — Raschig, Ber. **18**, 3327 (1885).
[4] Kachler u. Spitzer, Monatsh. **4**, 558 (1883). — Aschan, Ber. **23**, 1828 (1890).
[5] Losanitsch, Ber. **15**, 472 (1872); **16**, 51, 2730 (1883); **17**, 848 (1884). — Vgl. ferner Villiers, Bull. **37**, 451 (1882); **41**, 282 (1884); **43**, 322 (1885). Compt. rend. **97**, 258 (1883).
[6] Stenhouse, Ann. **66**, 241 (1848). — Geisse, Ann. **109**, 282 (1859). — Kekulé, Ann. **101**, 212 (1856); **106**, 144 Anm. (1858). — A. W. Hofmann, Ann. **139**, 111 (1866). — Mills, Ann. **160**, 117 (1871). — Cossa, Jb. **1872**, 298. — Thorpe, Journ. Soc. **37**, 198 (1880). — de Forcrand, Ann. ch. [5] **28**, 23 (1883). — Raschig, Ber. **18**, 3326 (1885). — Levy u. Jedlicka, Ann. **249**, 86 (1888).

duction mit Eisen und Essigsäure. **Brompikrin**[1] $CBr_3(NO_2)$ ist eine dem Chlorpikrin ähnliche Flüssigkeit, erstarrt in der Kälte zu prismatischen Krystallen, die bei + 10° schmelzen, siedet unter 118 mm Druck bei 127° und besitzt bei 12·5° das spec. Gew. 2·811.

In ganz anderer Weise ist **Jodnitromethan**[2] $CH_2J(NO_2)$ erhalten worden; es entsteht aus Methylenjodid durch Einwirkung von Silbernitrit, auch wenn letzteres im Ueberschuss angewendet wird, stellt ein Oel von stechendem Geruch dar, das bald Jod abscheidet, bildet ein Natriumsalz $CHJ(NO_2)Na$ — ein weisses, beim Erhitzen explodirendes Pulver — und krystallisirbare aromatische Azoderivate.

Es ist hier ferner an die durch Einwirkung von Chlor und Brom auf die Alkalisalze der Nitroparaffine entstehenden Verbindungen[3] zu erinnern, deren Bildung und Verhalten gegen Alkalien schon S. 256 besprochen ist.

Bromnitroäthan $CH_3 \cdot CHBr \cdot NO_2$ ist eine bei 146—147°, **Dibromnitroäthan** $CH_3 \cdot CBr_2(NO_2)$ eine bei 162—164° siedende, stechend riechende Flüssigkeit.

Bromdinitroverbindungen[4] entstehen aus den Alkalisalzen der primären Dinitroverbindungen durch Einwirkung von Brom; **Bromdinitroisobutan** $(CH_3)_2CH \cdot CBr(NO_2)_2$ bildet eine farblose, glasglänzende Masse von stechendem Geruch und schmilzt bei 38°.

Nitrohydroxylverbindungen.

Der **Nitroäthylalkohol**[5] $CH_2(NO_2) \cdot CH_2(OH)$ ist bisher das einzige Beispiel für das gleichzeitige Vorkommen von Nitrogruppen und alkoholischen Hydroxylgruppen in aliphatischen Verbindungen. Er ist durch Einwirkung von Glykoljodhydrin $CH_2J \cdot CH_2(OH)$ (S. 616) auf Silbernitrit erhalten und ist hauptsächlich durch sein in Alkohol nicht, in Wasser leicht lösliches, beim Erwärmen lebhaft verpuffendes, weisses Natriumsalz $CHNa(NO_2) \cdot CH_2(OH)$ und durch die krystallisirbaren Azoverbindungen, wie $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2(OH)$, charakterisirt, welche durch die Einwirkung von aromatischen Diazoverbindungen auf die Lösung des Natriumsalzes entstehen. Im Uebrigen ist er zu glatten Reactionen wenig befähigt; weder gelang die Ueberführung in Amidoäthylalkohol durch Reduction, noch konnten Ester in reinem Zustand gewonnen werden. Aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes durch Schwefelsäure abgeschieden und darauf mit Aether ausgeschüttelt, erhält man den Nitroäthylalkohol als schwach gelbliches, in Wasser lösliches Oel vom spec. Gew. 1·169 bei 19·4°, welches sich beim Erhitzen — auch im Vacuum — zersetzt.

Mehrwerthige Amine.

Entstehungsweisen. Zur Gewinnung der den Glykolen entsprechenden Diamine sind die folgenden Reactionen benutzt worden, die sämmtlich Modificationen der schon bei den einwerthigen Aminen besprochenen Methoden darstellen:

[1] Stenhouse, Ann. **91**, 307 (1854). — Bolas u. Groves, Ann. **155**, 253 (1870). — V. Meyer u. Tscherniak, Ann. **180**, 122 (1876). — Levy u. Jedlicka, Ann. **249**, 85 (1888).

[2] V. Meyer, Ber. **24**, 4244 (1891). — Russanow, Ber. **25**, 2635 (1892).

[3] Vgl. V. Meyer, Ann. **171**, 49 (1873). Ber. **7**, 1313 (1874). — Tscherniak, Ber. **8**, 609 (1875). — V. Meyer u. Tscherniak, Ann. **180**, 112, 123 (1876). — Züblin, Ber. **10**, 2085 (1877). — Bewad, Ber. **24**, 974 (1891).

[4] Züblin, Ber. **10**, 2086, 2088 (1877).

[5] Demuth u. V. Meyer, Ann. **256**, 28 (1889).

1) Einwirkung von Dihalogenderivaten, deren Halogenatome an verschiedenen Kohlenstoffatomen haften, auf Ammoniak[1] (vgl. S. 229 ff.), z. B.:

$$CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br + 2NH_3 = CH_2(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2(NH_2).2HBr.$$

Neben den primären Diaminen bilden sich auch hier secundäre und tertiäre Verbindungen[2]; sie besitzen zum Theil ringförmige Atomgruppirung, wie das aus Aethylenbromid entstehende Diäthylendiamin:

$$\begin{array}{ccc} & NH & \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ & NH & \end{array},$$

dessen nähere Besprechung daher erst unter den heterocyclischen Verbindungen (Band II) folgen wird; zum Theil sind diese Nebenprodukte den Polyäthylenalkoholen (S. 567) analog constituirt, so die in der gleichen Reaction auftretenden Basen:

$$NH\begin{cases} CH_2-CH_2-NH_2 \\ CH_2-CH_2-NH_2 \end{cases} \qquad \begin{array}{l} CH_2-NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \\ | \\ CH_2-NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \end{array}.$$

Diäthylentriamin — Triäthylentetramin

Die Reaction verläuft in Bezug auf die Bildung des primären Diamins günstiger, wenn man einen erheblichen Ueberschuss an Ammoniak anwendet[3].

2) Reduction der Nitrile zweibasischer Säuren mit Natrium in alkoholischer Lösung[4] (vgl. S. 234):

$$\begin{array}{l} CH_2-CN \\ | \\ CH_2-CN \end{array} + 8H = \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \cdot NH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \cdot NH_2 \end{array}.$$

3) Reduction der Oxime[5] bezw. Hydrazone[6] von Diketonen oder Dialdehyden (vgl. S. 234—235):

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH:N \cdot OH \\ | \\ CH_2 \cdot CH:N \cdot OH \end{array} + 8H = \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \end{array} + 2H_2O;$$

[1] Vgl. GALEWSKY, Ber. **23**, 1066 (1890).

[2] Vgl. A. W. HOFMANN, Jb. **1861**, 514, 519. Ber. **3**, 762 (1870); **23**, 3299, 3711 (1890). — STRACHE, Ber. **21**, 2359, 2364 (1888).

[3] KRAUT, RHOUSSOPULOS u. F. MEYER, Ann. **212**, 251 (1882). — E. FISCHER u. H. KOCH, Ber. **17**, 1799 (1884). — LELLMANN u. WÜRTHNER, Ann. **228**, 226 (1885).

[4] LADENBURG, Ber. **18**, 2957 (1885); **19**, 780 (1886). — PHOOKAN u. KRAFFT, Ber. **25**, 2253 (1892).

[5] CIAMICIAN u. ZANETTI, Ber. **22**, 1970, 3178 (1889); **23**, 1790 (1890). — ANGELI, Ber. **23**, 1357 (1890).

[6] TAFEL, Ber. **22**, 1858 (1889). — TAFEL u. NEUGEBAUER, Ber. **23**, 1545 (1890).

$$\begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CH_2\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ |\\ CH_2\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ |\\ CH_3\end{array} + 8H = \begin{array}{l}CH_3\\ |\\ CH_2\cdot CH\cdot NH_2\\ |\\ CH_2\cdot CH\cdot NH_2\\ |\\ CH_3\end{array} + 2NH_2\cdot C_6H_5\,.$$

Bei der Reduction der Nitrile und Hydrazone erhält man neben den primären Diaminen durch Ammoniakabspaltung die entsprechenden „Imine" (s. S. 628), z. B. aus Trimethylencyanid das Piperidin:

$$CH_2\Big\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{array}\Big\rangle NH\,,$$

aus dem Hydrazon des Acetonylacetons $CH_3\cdot CO\cdot CH_2.CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (vgl. oben die Gleichung) ein Dimethylpyrrolidin:

$$\begin{array}{l}CH_2\cdot CH\Big\langle^{CH_3}\\ |\qquad\qquad\quad \rangle NH.\\ CH_2\cdot CH\Big\langle_{CH_3}\end{array}$$

Den Acetalen entsprechende Stickstoffverbindungen bilden sich durch Einwirkung von secundären Aminen auf Oxymethylen[1] (S. 400):

$$CH_2O + 2NH(C_2H_5)_2 = H_2O + CH_2\{N(C_2H_5)_2\}_2\,,$$

durch Einwirkung von Säureamiden auf Formaldehyd oder von Quecksilberverbindungen der Säureamide auf Trithioformaldehyd[2] (S. 423):

$$(CH_2S)_3 + 3Hg(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2 = 3CH_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2 + 3HgS\,.$$

Von physiologischem Interesse ist das Auftreten einiger primären Diamine (Tetramethylen- und Pentamethylendiamin) bei der Fäulniss von Fleisch und in den Dejectionen gewisser Kranken[3].

Charakteristik. Die primären Diamine sind farblose, flüssige oder leicht schmelzbare Verbindungen von starkem, theils an Ammoniak theils an Piperidin erinnernden Geruch, rauchen an feuchter Luft schwach, ziehen rasch Kohlensäure an und lösen sich in Wasser leicht. Sie sind starke, zweisäurige Basen und neutralisiren die stärksten Säuren. Zum Wasser besitzen sie grosse Affinität; einige bilden constant siedende Hydrate (vgl. Aethylendiamin, S. 629), aus denen die wasserfreie Base erst durch wiederholte Destillation über metallischem Natrium oder durch mehrstündiges Erhitzen mit frisch geschmolzenem Aetznatron abgeschieden wird[4], — eine Erscheinung, welche durchaus dem Verhalten des viel später aufgefundenen, einfachsten, anorganischen Diamids $NH_2\cdot NH_2$ entspricht.

---

[1] Kolotow, Ber. **18c**, 613 (1885). — Ehrenberg, J. pr. [2] **36**, 118 (1887). —
[2] Pulvermacher, Ber. **25**, 304 (1892).
[3] Brieger-Ladenburg. Ber. **19**, 2585 (1886); **20**, 2216 (1887). — v. Udránsky u. Baumann, Ber. **21**, 2746, 2938 (1888). — Roos, Ztschr. f. physiol. Chem. **16**, 192 (1892).
[4] Vgl. auch A. W. Hofmann, Ber. **6**, 309 (1873).

Von ihrem chemischen Verhalten ist als wichtig hervorzuheben die Zersetzung, welche ihre Chlorhydrate beim Erhitzen erleiden[1]. Unter Abspaltung von Salmiak bilden sich die in ihrer Constitution den Alkylenoxyden vergleichbaren **„Imine“**, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2.NH_2.HCl \\ | \\ CH_2-CH_2\cdot NH_2.HCl \end{array} = NH_4Cl + \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array}\!\!>NH.HCl\,.$$

Diese Reaction erfolgt sehr glatt beim Pentamethylendiamin, das einen sechsgliedrigen Ring:

$$CH_2\!<\!\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array}\!>\!NH \text{ (Piperidin)}$$

liefert, etwas schwieriger beim Tetramethylendiamin, dessen Umwandlungsprodukt (Pyrrolidin, s. oben die Gleichung) einen fünfgliedrigen Ring enthält; die Entstehung des viergliedrigen Trimethylenimins

$$CH_2\!<\!\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \end{array}\!>\!NH$$

aus Trimethylendiamin ist von der Bildung complexerer Verbindungen (Pikoline) begleitet; unter den Zersetzungsprodukten des salzsauren Aethylendiamins[2] endlich findet man das Aethylenimin $\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}\!\!>NH$ überhaupt nicht mehr — offenbar, weil der dreigliedrige Ring eine unbeständige Atomgruppirung darstellt (vgl. S. 565, 570), wohl aber das einen sechsgliedrigen Ring aufweisende Diäthylendiamin:

$$NH\!<\!\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{array}\!>\!NH\,.$$

Ob das dem Aethylenoxyd entsprechende Aethylenimin existenzfähig ist, ist noch eine offene Frage; es wäre nicht unmöglich, dass die aus Bromäthylamin durch Bromwasserstoffabspaltung entstehende, S. 478 als Vinylamin besprochene Base als Aethylenimin anzusprechen ist; ihre Entstehungsweise, besonders aber ihr Verhalten würde sich dieser Auffassung sehr gut anpassen.

Sehr bemerkenswerth ist, dass das durch Reduction von Sebacinsäurenitril erhältliche Dekamethylendiamin $NH_2\cdot(CH_2)_{10}\cdot NH_2$ beim Erhitzen seines salzsauren Salzes eine secundäre Base $C_{10}N_{21}N$ liefert, welche höchstwahrscheinlich die Constitution des Dekamethylenimins:

[1] Ladenburg, Ber. **18**, 3100 (1885); **20**, 442 (1887). — Ladenburg u. Sieber, Ber. **23**, 2727 (1890). — Tafel u. Neugebauer, Ber. **23**, 1546 (1890). — Phookan u. Krafft, Ber. **25**, 2254 (1892).

[2] Ladenburg u. Abel, Ber. **21**, 758 (1888). — Majert u. Schmidt, Ber. **23**, 3721 (1890). — A. W. Hofmann, ebenda, 3725. — Ladenburg, ebenda, 3740.

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \diagdown \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad NH \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \diagup \end{array}$$

besitzt, mithin einen elfgliedrigen Ring in ihrem Molecül enthalten würde.

Für die Abscheidung und den Nachweis der Diamine — namentlich bei physiologisch-chemischen Untersuchungen — ist das folgende Verhalten wichtig: schüttelt man die wässrige Lösung mit Natronlauge und Benzoylchlorid $C_6H_5\cdot COCl$, so werden die Diamine selbst aus äusserst verdünnten Lösungen in Form ihrer in Wasser unlöslichen, aus Weingeist gut krystallisirbaren Dibenzoylverbindungen, wie $C_2H_4(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$, niedergeschlagen[1].

Einzelne Glieder.

Aethylendiamin[2] $NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ riecht schwach ammoniakalisch, schmeckt ätzend, schmilzt bei + 8·5°, siedet bei 116·5°, besitzt bei 15° das spec. Gew. 0·902 und ist in Wasser leicht löslich, mit Benzol und Aether nicht mischbar. Das Hydrat $C_2H_4(NH_2)_2.H_2O$ schmilzt bei + 10°, siedet bei 118° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 0·970; der Dampfdichtebestimmung zufolge siedet es unter Dissociation in Aethylendiamin und Wasser. Mit Essigsäureanhydrid liefert das Aethylendiamin die Diacetylverbindung $C_2H_4(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (Schmelzpunkt 172°), welche bei längerem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt theilweise in das essigsaure Salz des Aethenyl-Aethylendiamins $\begin{array}{l} CH_2{-}{-}N \diagdown \\ | \qquad\qquad C\cdot CH_3 \\ CH_2{-}NH \diagup \end{array}$ — einer bei 88° schmelzenden, bei 221—224° siedenden, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslichen Base — übergeht.

Trimethylendiamin[3] $NH_2\cdot(CH_2)_3\cdot NH_2$ siedet bei 136°, bildet mit wenig Wasser unter starker Erwärmung ein öliges Gemisch, ist auch mit Alkohol, Aether und Benzol mischbar, greift wasserfrei Gummi und Kork rasch an. Diacetyltrimethylendiamin[4] $C_3H_6(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (Schmelzpunkt 79°) kann durch Essigsäureabspaltung in Aethenyltrimethylendiamin[5] $CH_2\begin{array}{l} \diagup CH_2{-}{-}N \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad C\cdot CH_3 \\ \diagdown CH_2{-}NH \diagup \end{array}$ übergeführt werden. — **Trimethylenimin**[6] $CH_2\begin{array}{l} \diagup CH_2 \diagdown \\ \qquad\qquad NH \\ \diagdown CH_2 \diagup \end{array}$ siedet bei 66—70°, riecht piperidinähnlich, mischt sich mit Wasser und Alkohol, ist sehr hygroskopisch und bildet an feuchter Luft Nebel.

---

[1] v. Udránsky u. Baumann, Ber. **21**, 2745 (1888).

[2] Cloëz, Jb. **1853**, 468. — Natanson, Ann. **92**, 48 (1854). — A. W. Hofmann, Jb. **1859**, 384; **1861**, 514, 517, 519. Ber. **4**, 666 (1871); **5**, 240 (1872); **21**, 2332 (1888); **23**, 3723 (1890). — Kraut, Rhoussopulos u. F. Meyer, Ann. **212**, 251 (1882). — Lellmann u. Würthner, Ann. **228**, 226 (1885). — Gabriel, Ber. **20**, 2226 (1887). — Franchimont u. Klobbie, Rec. trav. chim. **7**, 343 (1888). — Seelig, Ber. **23**, 2972 (1890).

[3] E. Fischer u. H. Koch, Ber. **17**, 1799 (1884). Ann. **232**, 222 (1886). — Lellmann u. Würthner, Ann. **228**, 226 (1885). — Franchimont u. Klobbie, Rec. trav. chim. **7**, 347 (1888). — Keppler u. V. Meyer, Ber. **25**, 2638 (1892).

[4] Strache, Ber, **21**, 2365 (1888). [5] A. W. Hofmann, ebenda, 2336.

[6] Ladenburg u. Sieber, Ber. **23**, 2728 (1890). — Vgl. auch Gabriel u. Weiner, Ber. **21**, 2677 (1888).

Tetramethylendiamin[1] oder **Putrescin** $NH_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot NH_2$ entsteht — ebenso wie Pentamethylendiamin — bei Fäulnissprocessen, schmilzt bei + 27—28° und siedet bei 158°.

Pentamethylendiamin[2] oder **Cadaverin** $NH_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot NH_2$ siedet bei 178—179°, besitzt bei 0° das spec. Gew. 0·917, riecht nach Piperidin und Sperma, raucht an der Luft, ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwerer löslich und bildet kein Hydrat.

Die dem Tetra- und Pentamethylendiamin entsprechenden Imine werden unter den heterocyclischen Verbindungen behandelt (vgl. in Bd. II Pyrrolidin und Piperidin).

Dekamethylendiamin[3] $NH_2 \cdot (CH_2)_{10} \cdot NH_2$ (vgl. S. 628—629) schmilzt bei 61·5°, siedet unter 12 mm Druck bei 140°. — **Dekamethylenimin** $C_{10}H_{21}N$ bildet eine schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, siedet unter 16 mm Druck bei 104—105° und liefert, mit salpetriger Säure behandelt, eine Nitrosoverbindung.

Halogenderivate der Amine.

In diesem Abschnitte sind nur solche Halogenderivate der Amine zu besprechen, welche zugleich mehrwerthige Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe sind, wie $CH_2Br \cdot CH_2(NH_2)$, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2(NH_2)$ etc., während die am Stickstoff halogenirten Aminderivate, wie $C_2H_5 \cdot NCl_2$, schon früher (S. 240—241, 242, 243, 244) Erwähnung gefunden haben.

Im freien Zustand sind derartige halogenirte Amine in der Regel wenig beständig und verwandeln sich leicht in halogenwasserstoffsaure Salze von halogenfreien Basen, z. B.:

$$CH_2Br \cdot CH_2NH_2 = CH_2{:}CH(NH_2).HBr \left(\text{oder} \begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \;\; \diagup \\ NH.HBr \end{array} ? \right)$$

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2Cl \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \!\!> NH.HCl\,.$$

Den Ausgangspunkt zur Gewinnung von Monohalogenderivaten des Aethylamins $CH_2X \cdot CH_2(NH_2)$ bildet das Bromäthylphtalimid $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot N \left< \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right> C_6H_4$, welches nach der Gabriel'schen Reaction (vgl. S. 233—234) durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Phtalimidkalium erhalten wird. Spaltet man dasselbe durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure, so resultirt das Bromhydrat des **Bromäthylamins**[4] $CH_2Br \cdot CH_2(NH_2)$; die freie Base ist ihrer geringen Beständigkeit wegen nicht in reinem Zustand isolirt worden; sie ist in Wasser sehr leicht löslich, besitzt stark alkalische Reaction und ekelhaften Amingeruch und zieht an der Luft Kohlensäure an. Bromäthylamin ist sehr reactionsfähig; das Bromatom wird leicht ausgetauscht,

[1] Bocklisch, Ber. **18**, 1925 (1885). — Ladenburg, Ber. **19**, 780 (1886). — Brieger, v. Udránsky-Baumann, Ber. **21**, 2748, 2938 (1888). — Ciamician u. Zanetti, Ber. **22**, 1970 (1889). — Dekkers, Rec. trav. chim. **9**, 94 (1890). — Roos, Ztschr. f. physiol. Chem. **16**, 198 (1892).

[2] Ladenburg, Ber. **16**, 1151 (1883); **18**, 2957, 3100 (1885); **19**, 780, 2585 (1886); **20**, 2216 (1887). — Brieger, Ber. **16**, 1188, 1405 (1883). — Bocklisch, Ber. **18**, 1924 (1885). — v. Udránsky u. Baumann, Ber. **21**, 2747 (1888). — Franchimont u. Klobbie, Rec. trav. chim. **7**, 350 (1888). — Roos, Ztschr. f. physiol. Chem. **16**, 196 (1892).

[3] Phookan u. Krafft, Ber. **25**, 2252 (1892).

[4] Gabriel, Ber. **21**, 566, 1049, 1054, 2665 (1888); **22**, 1139, 2220 (1889).

in vielen Reactionen tritt gleichzeitig der Amidrest in Reaction und veranlasst dadurch die Bildung ringförmig geschlossener Molecüle, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2\cdot NH_2.HBr \end{matrix} + (AgO)_2CO = \begin{matrix} CH_2—O \\ | \\ CH_2—NH \end{matrix}\!\!>\!CO + 2\,AgBr + H_2O$$

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2\cdot NH_2.HBr \end{matrix} + KS\cdot C:N = \begin{matrix} CH_2\cdot S \\ | \\ CH_2\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C:NH.HBr + KBr;$$

auch bei der unter der Einwirkung von Silberoxyd erfolgenden Bromwasserstoffabspaltung ist vielleicht nicht Bildung von Vinylamin (vgl. S. 478):

$$CH_2Br\cdot CH_2\cdot NH_2 - HBr = CH_2:CH\cdot NH_2,$$

sondern unter Ringschliessung Bildung von Aethylenimin (S. 628):

$$CH_2Br\cdot CH_2\cdot NH_2 - HBr = \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ \diagdown\;\diagup \\ NH \end{matrix}$$

anzunehmen. — **Chloräthylamin**[1,2] $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot NH_2$ und **Jodäthylamin**[1] $CH_2J\cdot CH_2\cdot NH_2$ entstehen beim Eindampfen von Vinylamin (Aethylenimin) mit überschüssiger Chlor- bew. Jodwasserstoffsäure.

Diesen Halogenäthylaminen entsprechende **quaternäre Ammoniumsalze**[3] erhält man durch Addition von Aethylenbromid an tertiäre Amine:

$$(CH_3)_3N + Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br = (CH_3)_3\overset{V}{N}\!\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot Br \\ Br \end{matrix};$$

in diesen Additionsprodukten können die beiden Bromatome durch ihre verschiedene Beweglichkeit unterschieden werden (vgl. auch S. 635); mit Silbersalzen reagirt in der Kälte nur das an Stickstoff gebundene Bromatom:

$$(CH_3)_3N\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2Br \\ Br \end{matrix} + AgNO_3 = (CH_3)_3N\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2Br \\ O\cdot NO_2 \end{matrix} + AgBr,$$

während durch Silberoxyd in der Wärme auch das zweite Bromatom als Bromwasserstoff abgespalten wird (vgl. Neurin, S. 478—479):

$$(CH_3)_3N\!<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot Br \\ Br \end{matrix} + 2\,Ag\cdot OH = (CH_3)_3N\!<\!\begin{matrix} CH:CH_2 \\ OH \end{matrix} + 2\,AgBr + H_2O.$$

Halogenderivate des Propylamins. Aus Phtalimidkalium erhält man durch die GABRIEL'sche Reaction (vgl. S. 630) unter Anwendung von Trimethylenbromid β-Brompropylamin[4] $CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$; das isomere α-Brompropylamin[5] $CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH_2$ entsteht durch Addition von Bromwasserstoff, Dibrompropylamin[6] $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH_2$ durch Addition von Brom an Allylamin.

---

[1] GABRIEL, Ber. **21**, 573, 1053, 1055 (1888). [2] SEITZ, Ber. **24**, 2627 (1891).

[3] A. W. HOFMANN, Jb. **1859**, 376. — BAEYER, Ann. **140**, 309 (1866); **142**, 323 (1867). — LERMONTOFF, Ber. **7**, 1253 (1874). — LADENBURG, Ber. **15**, 1147 (1882). — HUNDESHAGEN, J. pr. [2] **28**, 245 (1883). — BODE, Chem. Centralblatt **1889**, I, 713. Ann. **267**, 268 (1892). — GABRIEL, Ber. **22**, 1140 (1889).

[4] GABRIEL u. WEINER Ber. **21**, 2671 (1888). — GABRIEL u. LAUER, Ber. **23**, 90 (1890).

[5] GABRIEL u. WEINER, Ber. **21**, 2674 (1888). — PH. HIRSCH, Ber. **23**, 964 (1890). — ELFELD, Ber. **24**, 3220 (1891).

[6] HENRY, Ber. **8**, 399 (1875). — PAAL, Ber. **21**, 3190 (1888). — PAAL u. HERMANN, Ber. **22**, 3076 (1889). — PARTHEIL, ebenda, 3317.

γ-**Chlorbutylamin**[1] $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2(NH_2)$ ist auf einem Wege erhalten, dessen Ausgangspunkt das γ-Chlorbutyronitril bildet; durch Einwirkung desselben auf Phenolnatrium:

$$C_6H_5 \cdot ONa + Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN = NaCl + C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$$

wurde Phenoxybutyronitril hergestellt, welches durch Natrium in alkoholischer Lösung zu Phenoxybutylamin $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ reducirt wurde; letzteres wird durch Erhitzen mit starker Salzsäure gespalten:

$$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + HCl = C_6H_5 \cdot OH + Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \,.$$

Das γ-Chlorbutylamin liefert ein farbloses, hygroskopisches Chlorhydrat und verwandelt sich in freiem Zustand in Pyrrolidinchlorhydrat:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2Cl \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \end{array} = \left.\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array}\right\rangle NH \,.\, HCl \,.$$

δ-**Chloramylamin**[2] $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2(NH_2)$ ist auf analogem Wege aus dem Nitril der Phenoxyvaleriansäure $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ erhalten; letztere Säure wurde durch Einwirkung von Trimethylenchlorbromid auf Phenolnatrium:

$$C_6H_5 \cdot ONa + Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl = NaBr + C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$$

und Combination des so entstandenen Chlorpropylphenyläthers mit Natriummalonsäureester:

$$C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \longrightarrow C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$$

hergestellt. Das freie δ-Chloramylamin verwandelt sich beim Erhitzen der wässrigen Lösung im Wasserbade in salzsaures Piperidin:

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2Cl \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \end{array}\right. = CH_2\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array}\right\rangle NH.HCl \,.$$

In ganz analoger Weise sind γ-Brombutylamin und δ-Bromamylamin gewonnen[3].

Unter den **Halogenderivaten ungesättigter Amine** sei eine Base genannt, welche aus einem Diazokörper, der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf mit alkoholischer Salzsäure behandelte Gelatine entsteht, durch Zersetzung mit Jod und darauffolgende Behandlung mit Ammoniak erhalten ist. Sie besitzt die Zusammensetzung eines Dijodvinylamins[4] $CJ_2 : CH(NH_2)$, krystallisirt in schwach gelben, kleinen Prismen, zersetzt sich oberhalb 170° und ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslich. Unter der Voraussetzung, dass die aus Gelatine entstehende Diazoverbindung Diazooxyakrylsäureester darstellt, erklärt sich ihre Bildung durch die Gleichungen:

$$\begin{aligned} CN_2 : C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + J_2 &= CJ_2 : C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + N_2 \,, \\ CJ_2 : C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + NH_3 &= CJ_2 : CH(NH_2) + CO_2 + C_2H_5(OH) \,. \end{aligned}$$

Aus dem Dibrompropylamin erhält man durch Bromwasserstoffentziehung mittelst alkoholischen Kalis Bromallylamin[5] $C_3H_4Br \cdot NH_2$. Halogenderivate des Diallylamins[6] bilden sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Trihalogenhydrine, z. B.:

$$2\,C_3H_5Cl_3 + 4\,NH_3 = (C_3H_4Cl)_2NH.HCl + 3\,NH_4Cl \,.$$

[1] GABRIEL, Ber. **24**, 3231 (1891). [2] GABRIEL, Ber. **25**, 415 (1892).
[3] BLANK, Ber. **25**, 3044, 3047 (1892). [4] BUCHNER u. CURTIUS, Ber. **19**, 850 (1886).
[5] PAAL, Ber. **21**, 3190 (1888). — PAAL u. HERMANN, Ber. **22**, 3076 (1889). — PARTHEIL, ebenda, 3317.
[6] SIMPSON, Ann. ch. [3] **56**, 129 (1859). — REBOUL, Ann. Suppl. **1**, 232 (1861). — ENGLER, Ann. **142**, 77 (1866). — Vgl. auch PFEFFER u. FITTIG, Ann. **135**, 363 (1865).

Amidohydroxylverbindungen.

Verbindungen, welche einen Amidrest und eine Hydroxylgruppe an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden erhalten, sind die durch Addition von Ammoniak an manche Aldehyde entstehenden Aldehydammoniake; an diese schon S. 393 besprochenen Verbindungen sei hier nur erinnert. In diesem Abschnitt sollen Verbindungen behandelt werden, deren stickstoffhaltiger Rest und deren alkoholische Hydroxylgruppe an verschiedene Kohlenstoffatome gekettet ist, wie $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ u. a. Im Gegensatz zu den Aldehydammoniaken, welche mit verdünnten Säuren unter Ammoniakabspaltung die Aldehyde regeneriren, sind diese Oxyamine oder Amidoalkohole beständige, starke Basen; andererseits zeigen sie die Reactionen der Alkohole; so können sie in Ester übergeführt werden, wie $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_3H_7$.

Für die tertiären sauerstoffhaltigen Basen, wie $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, hat LADENBURG[1] die Bezeichnung „Alkine“, für die ihnen entsprechenden Säureester „Alkeïne“ vorgeschlagen.

Bildungsweisen. Für die Gewinnung der Oxybasen bietet sich als selbstverständlicher Weg die Einwirkung der Halogenhydrine auf Ammoniak bezw. auf Amine[2] dar, wobei wieder primäre, secundäre, tertiäre und quaternäre Ammoniakderivate sich bilden können, z. B.:

$$CH_2(OH) \cdot CH_2Cl + NH_3 = CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2 . HCl$$

$$2\,CH_2(OH) \cdot CH_2Cl + 2\,NH_3 = \{CH_2(OH) \cdot CH_2\}_2NH . HCl + NH_4Cl$$

$$CH_2(OH) \cdot CH_2Cl + NH(C_2H_5)_2 = CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2 . HCl$$

$$CH_2(OH) \cdot CH_2Cl + N(CH_3)_3 = {CH_2(OH) \cdot CH_2 \atop Cl} \!\!>\! \overset{v}{N}(CH_3)_3 .$$

Auch durch Behandlung von Alkylenoxyden mit Ammoniak[3] erhält man primäre Oxybasen neben secundären und tertiären:

$$\overset{O}{\overbrace{CH_2-CH_2}} + NH_3 = CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$$

$$3\,\overset{O}{\overbrace{CH_2-CH_2}} + NH_3 = \{CH_2(OH) \cdot CH_2\}_3N .$$

Für die Darstellung primärer Oxybasen kann mit Vortheil die GABRIEL'sche Phtalimidreaction[4] benutzt werden; erhitzt man z. B. Bromäthylphtalimid $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot N(C_2O_2)C_6H_4$ (vgl. S 630) mit verdünnter Schwefelsäure auf 200—220°, so erfolgt zugleich Spaltung des Imids und Auswechselung des Bromatoms gegen Hydroxyl, und man erhält Oxyäthylamin $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ neben Phtalsäure.

---

[1] Ber. **14**, 1876, 2126 Anm. (1881).

[2] WURTZ, Ann. **121**, 228 (1862); Suppl. **7**, 88 (1870). — MORLEY, Ber. **13**, 222, 1805 (1880). — LADENBURG, Ber. **14**, 1876, 2406 (1881). — BEREND, Ber. **17**, 511 (1884). — RADZISZEWSKI u. SCHRAMM, ebenda, 838. — KNORR, Ber. **22**, 2088 (1889).

[3] WURTZ, Ann. **114**, 51 (1860); **121**, 227 (1862).

[4] GABRIEL, Ber. **21**, 567 (1888). — GABRIEL u. WEINER, ebenda, 2672. — GOEDECKEMEYER, ebenda, 2690.

Zu erwähnen ist endlich die Bildung von Oxybasen durch Wasseranlagerung an ungesättigte Amine[1] vermittelst concentrirter Schwefelsäure, z. B.:

$$C_3H_7 \cdot NH(CH_2 \cdot CH:CH_2) + H_2O = C_3H_7 \cdot NH(C_3H_6 \cdot OH).$$

Einzelne Glieder. Das **Oxyäthylamin** $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (Amidoäthylalkohol) — selbst nur in Form von Salzen untersucht[2] — ist von Interesse als Stammsubstanz natürlich vorkommender oder zu Naturprodukten in naher Beziehung stehender Verbindungen, welche sich durch Einführung von Methylresten in seine Amidgruppe ableiten. So entsteht das Oxyäthyldimethylamin[3] $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ (Siedepunkt 128—130°) bei der Spaltung von Derivaten des Alkaloïds Morphin. Durch Anlagerung eines dritten Methylrests resultirt eine quaternäre Ammoniumverbindung, welche in der Natur überaus verbreitet und daher physiologisch sehr wichtig ist.

Cholin wird heute gewöhnlich diese früher zuweilen als Sinkalin, Neurin, Bilineurin, von Einigen[4] auch heute noch als Neurin bezeichnete Base $C_5H_{15}NO_2$ genannt, welche eingehender zuerst von Strecker[5] untersucht, ihrer Natur nach als Oxyäthyltrimethylammoniumhydroxyd:

$$(CH_3)_3N \begin{cases} CH_2 \cdot CH_2(OH) \\ OH \end{cases}$$

von Baeyer[6] und Wurtz[7] erkannt wurde. Sie bildet einen Bestandtheil des Molecüls der Lecithine (vgl. S. 589—590) und wird daher aus lecithinhaltigen Theilen des thierischen Organismus in Folge von Spaltungsprocessen erhalten, so aus Galle[5,8], aus Gehirnsubstanz[8,9], aus Eidotter[10]; auch präformirt findet sie sich in frischen menschlichen Cadavern[11] und in der Heringslake[12]. Im Pflanzenreiche ist Cholin sehr verbreitet; durch Spaltung entsteht es aus dem Alkaloïd des weissen Senfsamens[13] (Sinapin); frei kommt es im Fliegenschwamm[14], im Hopfen[15] (daher auch in Bierwürze und Bier[16]), ferner in sehr vielen fetthaltigen Samen vor,

---

[1] Liebermann u. Paal, Ber. **16**, 531 (1883).
[2] Wurtz, Ann. **121**, 228 (1862). — Gabriel, Ber. **21**, 569, 2666, 2668 (1888).
[3] Ladenburg, Ber. **14**, 2408 (1881). — Knorr, Ber. **22**, 1114 (1889).
[4] Vgl. Bunge, Lehrbuch d. physiol. u. pathol. Chem. S. 79 (2. Aufl., Leipzig, 1889).
[5] Ann. **123**, 353 (1862). [6] Ann. **140**, 306 (1866); **142**, 322 (1867).
[7] Ann. Suppl. **6**, 116, 197 (1868). [8] Dybkowsky, J. pr. **100**, 153 (1867).
[9] Liebreich, Ann. **134**, 29 (1864). Ber. **2**, 12 (1869).
[10] Diakonow, Jb. **1867**, 776. [11] Brieger, Ber. **17**, 274 (1884).
[12] Bocklisch, Ber. **18**, 1922 (1885).
[13] v. Babo u. Hirschbrunn, Ann. **84**, 22 (1852). — Claus u. Keesé, J. pr. **102**, 24 (1867).
[14] Schmiedeberg u. Harnack, Jb. **1876**, 804.
[15] Griess u. Harrow, Ber. **18**, 717 (1885).
[16] Kjeldahl, Cöthener Chem. Ztg. Repert. **1891**, 237.

so im Baumwollsamen[1], Bockshornsamen[2], Wickensamen[3] und in den Arecanüssen[4]. Die Constitution des Cholins ergiebt sich aus seinen synthetischen Bildungsweisen; es entsteht durch Vereinigung von Aethylenoxyd mit Trimethylamin in concentrirter wässriger Lösung, sein Chlorhydrat durch Vereinigung von Glykolchlorhydrin mit Trimethylamin (Wurtz); für die Darstellung bequem ist seine Bildung aus dem Additionsprodukt von Aethylenbromid und Trimethylenamin durch successive Auswechselung der Bromatome mittelst Silbernitrat[5] (vgl. S. 631):

$$(CH_3)_3N\begin{cases}CH_2\cdot CH_2\cdot Br\\ Br\end{cases} + AgNO_3 = AgBr + (CH_3)_3N\begin{cases}CH_2\cdot CH_2Br\\ O.NO_2\end{cases}$$

(in d. Kälte),

$$(CH_3)_3\begin{cases}N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br\\ O.NO_2\end{cases} + AgNO_3 + H_2O = AgBr + HNO_3 + (CH_3)_3N\begin{cases}CH_2\cdot CH_2(OH)\\ O\cdot NO_2\end{cases}$$

(in d. Wärme).

— Das Cholin selbst ist als syrupdicke oder sehr zerfliessliche, krystallinische Masse von alkalischer Reaction erhalten; von seinen Salzen wird zur Charakterisirung gewöhnlich das Platindoppelchlorid[4,5] $(C_5H_{14}NOCl)_2.PtCl_4$ benutzt, das aus wässriger Lösung in tafelförmigen, monoklinen, wasserfreien Krystallen anschiesst. Cholin steht in naher Beziehung zu dem S. 478—479 besprochenen Neurin, welch letzteres bei der Fäulniss vermuthlich aus dem Cholin durch die Lebensthätigkeit gewisser Mikroorganismen gebildet wird[6]; Neurin und Cholin können auch durch künstliche Processe wechselseitig in einander verwandelt werden; beide Basen liefern nämlich durch Einwirkung von Jodwasserstoff die gleiche Verbindung — das Trimethylamin-Aethylenjodid

$$(CH_3)_3N\begin{cases}CH_2\cdot CH_2J\\ J\end{cases},$$

welches einerseits durch Einwirkung von Silbernitrat in Cholin, andererseits, durch Einwirkung von Silberoxyd in Neurin übergeführt werden kann. Cholin hat ferner zum Muscarin (Kap. 37) und Betaïn (Kap. 31) nahe Beziehungen.

Einige cholinähnliche Verbindungen — so das Homocholin[7]

$$(CH_3)_3N\begin{cases}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH\\ OH\end{cases}, \text{ Sepin } (CH_3)_3N\begin{cases}CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl\\ OH\end{cases}$$

und Aposepin[8] $CH(OH)\begin{cases}CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH\\ CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH\end{cases}$ — sind synthetisch dargestellt.

---

[1] Böhm, J. pr. [2] **30**, 37 (1884). [2] Jahns, Ber. **18**, 2518 (1885).
[3] E. Schultze, Ber. **22**, 1827 (1889). Ztschr. f. physiol. Chem. **17**, 205 (1892).
[4] Jahns, Ber. **23**, 2973 (1890). Arch. f. Pharm. **229**, 675 (1891).
[5] E. Schmidt u. Bode, Arch. f. Pharm. **229**, 469 (1891). Ann. **267**, 268, 300 (1891).
[6] Vgl. E. Schmidt u. Weiss, Arch. f. Pharm. **229**, 481 (1891).
[7] Weiss, Partheil, Ber. **22**, 3321 (1889). Ann. **268**, 176 (1891).
[8] Niemilowicz, Monatsh. **7**, 249 (1886).

Ein **Oxycholin** oder **Isomuscarin**[1] $(CH_3)_3N\langle{}^{CH(OH)\cdot CH_2(OH)}_{OH}$ ist aus Neurin durch Addition von unterchloriger Säure und Behandlung des Additionsprodukts mit Silberoxyd erhalten.

Von ferneren Oxyaminen sei erwähnt das Diamidohydrin[2] $CH_2(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CH_2(NH_2)$, welches aus α-Dichlorhydrin mittelst der Phtalimidreaction gewinnbar ist.

Amidomercaptane und Amidosulfosäuren.

Wenn man das in den letzten Abschnitten mehrfach erwähnte Bromäthylphtalimid $Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2O_2)C_6H_4$ (vgl. S. 630, 633) mit Kaliumsulfhydrat behandelt, so erhält man Mercaptophtalimid $SH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2O_2)C_6H_4$, welch letztere Verbindung bei der Spaltung durch Erhitzen mit Salzsäure neben Phtalsäure salzsaures **Amidoäthylmercaptan**[3] $SH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2.HCl$ — ein farbloses, hygroskopisches, in Alkohol und Wasser lösliches, bei 70—72° schmelzendes Salz — liefert; auch das entsprechende Sulfid, Disulfid, Sulfoxyd und Sulfon sind dargestellt.

Amidoäthylsulfosäure $CH_2(NH_2)\cdot CH_2\cdot SO_3H$ ist eine physiologisch wichtige Substanz; sie stellt das von Tiedemann u. Gmelin entdeckte **Taurin**[4] (vgl. S. 478) dar, welches in Verbindung mit Cholsäure als Taurocholsäure einen Hauptbestandtheil der Galle bildet, daher zuerst Gallenasparagin genannt wurde. Die Constitution des Taurins klärte Kolbe auf, indem er es aus Isäthionsäure (vgl. S. 577) synthetisch darstellte: Isäthionsäure $CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot SO_3H$ wurde durch Phosphorpentachlorid in das Chlorid $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot SO_2Cl$ der Chloräthylsulfsäure übergeführt, letztere Säure $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot OH$ liefert nun beim Erhitzen mit Ammoniak das Taurin. Taurin krystallisirt in grossen durchsichtigen Säulen und löst sich in 15·5 Th. Wasser von 12°; es reagirt neutral und ist daher wohl als „inneres Ammoniumsalz" aufzufassen, in dessen Molecül der basische und saure Rest sich gegenseitig neutralisiren:

$$\begin{matrix} CH_2-\overset{V}{N}H_3 \\ | \\ CH_2-SO_2 \end{matrix} \Big\rangle O\,;$$

so erklärt es sich auch, dass trotz der Gegenwart der Amidgruppe das Taurin nicht die Fähigkeit besitzt, mit Säuren zu Salzen zusammenzutreten. Dagegen vermag es als schwache Säure zu fungiren und mit

[1] E. Schmidt, Bode, Ann. **267**, 253, 291 (1891).

[2] Claus, Ann. **168**, 37 (1873). — Goedeckemeyer, Ber. **21**, 2690 (1888).

[3] Gabriel, Ber. **22**, 1137 (1889); **24**, 1110, 3098 (1891). — Coblentz, Ber. **24**, 2132 (1891).

[4] Tiedemann u. Gmelin, Pogg. **9**, 327 (1827). — Demarçay, Ann. **27**, 286 (1838). — Pelouze u. Dumas, ebenda, 292. — Redtenbacher, Ann. **57**, 170 (1846); **65**, 37 (1848). — Strecker, Ann. **91**, 97 (1854). — Kolbe, Ann. **122**, 33 (1862). — Engel, Ber. **8**, 830 (1875) — Salkowsky, Ber. **7**, 117 (1874). — Lang, Ber. **9**, 853 (1876). — Brieger, Ztschr. f. physiol. Chem. **7**, 35 (1882). — Gabriel, Ber. **21**, 2667 (1888).

Metalloxyden Salze zu bilden. Durch salpetrige Säure wird Taurin in Isäthionsäure übergeführt.

Andere dem Taurin ähnliche Verbindungen sind synthetich gewonnen[1].

Fünfundzwanzigstes Kapitel.

Die gesättigten Dicarbonsäuren.

Allgemeine Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}O_4$.

Allgemeines.

Die Klasse der gesättigten Dicarbonsäuren — Säuren, deren Molecül eine offene Kohlenstoffkette mit lauter einfachen Bindungen und zwei Carboxylgruppen enthält, — umfasst so viele und andersartige Glieder, dass sich eine Eintheilung in mehrere Gruppen empfiehlt. Einer solchen Eintheilung dient zweckmässig als Grundlage dasselbe Princip, welches schon in den vorhergehenden Kapiteln mehrfach für die Systematik der zweiwerthigen Verbindungen benutzt wurde: die Rücksichtnahme auf die gegenseitige Stellung der beiden den chemischen Charakter bestimmenden Gruppen, d. h. in diesem Falle der beiden Carboxylgruppen, da von diesem Umstand das Verhalten der Säuren wesentlich abhängig ist.

Wenn man von der Oxalsäure $CO_2H \cdot CO_2H$, welche beide Carboxylgruppen direct ohne Zwischenglieder mit einander verbunden enthält, ausgeht und sich nun diese beiden Gruppen zunächst durch ein zweiwerthiges Glied CH_2, dann successive durch immer mehr solche Glieder getrennt denkt, so erhält man die folgende Reihe:

$C_2H_2O_4 = CO_2H \cdot CO_2H$: Oxalsäure
$C_3H_4O_4 = CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO_2H$: Malonsäure (Methandicarbonsäure)
$C_4H_6O_4 = CO_2H \cdot (CH_2)_2 \cdot CO_2H$: Bernsteinsäure ($\omega\omega'$-Aethandicarbonsäure)
$C_5H_8O_4 = CO_2H \cdot (CH_2)_3 \cdot CO_2H$: Glutarsäure ($\omega\omega'$-Propandicarbonsäure)
$C_6H_{10}O_4 = CO_2H \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2H$: Adipinsäure ($\omega\omega'$-Butandicarbonsäure)
$C_7H_{12}O_4 = CO_2H \cdot (CH_2)_5 \cdot CO_2H$: Pimelinsäure ($\omega\omega'$-Pentandicarbonsäure)
$C_8H_{14}O_4 = CO_2H \cdot (CH_2)_6 \cdot CO_2H$: Korksäure ($\omega\omega'$-Hexandicarbonsäure)
$C_9H_{16}O_4 = CO_2H \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$: Azelaïnsäure ($\omega\omega'$-Heptandicarbonsäure)
$C_{10}H_{18}O_4 = CO_2H \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$: Sebacinsäure ($\omega\omega'$-Octandicarbonsäure)
etc.

Alle Säuren dieser Reihe enthalten eine normale Kohlenstoffkette; man kann sie daher als normale Dicarbonsäuren zusammenfassen; abgesehen von der Oxalsäure, lassen sie sich alle als $\omega\omega'$-Dicarboxyl-

---

[1] Vgl. Dittrich, J. pr. [2] **18**, 63 (1878). — James, J. pr. [2] **31**, 413 (1885); **34**, 348 (1886). — Gabriel, Ber. **22**, 2988, 2989 (1889). — Gabriel u. Lauer, Ber. **23**, 92 (1890).

substitutionsprodukte der Grenzkohlenwasserstoffe betrachten. Je nach der Stellung der beiden Carboxylgruppen kann man sie als α-, β-, γ- etc. -Dicarbonsäuren unterscheiden (vgl. S. 535, 569); Oxalsäure ist die einzige denkbare α-Dicarbonsäure, Malonsäure eine β-Säure, Bernsteinsäure eine γ-Säure etc. Im Sinne der neueren Nomenclaturvorschläge (vgl. Anhang am Schlusse von Band I), nach welchen die Stellung der Kohlenstoffatome durch Ziffern statt durch griechische Buchstaben angegeben werden soll, wird es fortan indess wohl gebräuchlicher sein, die Oxalsäure als 1·2-Dicarbonsäure, Malonsäure als 1·3-Säure, Bernsteinsäure als 1·4-Säure etc. zu bezeichnen.

Man kann die einzelnen Glieder dieser Reihe durch eine interessante Synthese auf elektrolytischem Wege[1] mit einander verknüpfen, deren Verlauf ganz der Paraffinsynthese bei der Elektrolyse der Fettsäuren (vgl. S. 126—127, 313) entspricht. Elektrolysirt man nämlich das Alkalisalz einer Estersäure, die sich von einer Dicarbonsäure mit nC-Atomen ableitet, so erhält man den Ester der Dicarbonsäure mit 2(n—1)C-Atomen; so gelangt man von der Malonsäure zur Bernsteinsäure:

$$\begin{matrix} C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2K \\ C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2K \end{matrix} = \underbrace{\begin{matrix} C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_2 \\ | \\ C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_2 \end{matrix}}_{\text{Anion}} + 2CO_2 + \underbrace{K_2}_{\text{Kation}};$$

von der Bernsteinsäure zur Adipinsäure, von der Glutarsäure zur Korksäure etc.

Von jeder einzelnen normalen Dicarbonsäure — mit Ausnahme der Oxalsäure — kann man sich nun eine ganze Reihe von homologen Säuren abgeleitet denken, indem die Wasserstoffatome der Mittelglieder — CH_2 — durch Alkylreste vertreten werden:

$$CH_2\langle^{CO_2H}_{CO_2H} \qquad CH_3\cdot CH\langle^{CO_2H}_{CO_2H} \qquad {}^{CH_3}_{C_2H_5}\rangle C\langle^{CO_2H}_{CO_2H} \quad \text{etc.},$$

Malonsäure — Methylmalons. — Methyläthylmalons.

$$\begin{matrix} CH_2-CO_2H \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_2H_5-CH-CO_2H \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} (CH_3)_2C-CO_2H \\ | \\ CH_3-CH-CO_2H \end{matrix} \quad \text{etc.}$$

Bernsteinsäure — Aethylbernsteins. — Trimethylbernsteins.

So zerfällt bei dieser Betrachtungsweise die Klasse der gesättigten Dicarbonsäuren in eine Anzahl einzelner homologer Reihen, deren jede von einer der oben zusammengestellten normalen Säuren ausgeht und durch eine bestimmte gegenseitige Stellung der Carboxylgruppen charakterisirt ist.

Von den gesättigten Dicarbonsäuren ist die Oxalsäure und Bernsteinsäure in der Natur ziemlich verbreitet; Malonsäure, Glutarsäure und Adipinsäure sind nur höchst selten in Naturprodukten aufgefunden.

[1] Crum-Brown u. Walker, Ann. **261**, 107 (1890).

Die höheren Glieder (von der Glutarsäure bis zur Sebacinsäure) werden häufig bei der Oxydation hochmolecularer aliphatischer Verbindungen — so namentlich der Fette und Fettsäuren — mit Salpetersäure erhalten[1]. Die synthetischen Bildungsweisen bestehen in Modificationen schon besprochener Reactionen, die bei den einzelnen Gruppen näher erläutert werden mögen; aus den synthetischen Bildungsweisen ergiebt sich meist in bestimmter Weise die Constitution der einzelnen Säuren.

Alle gesättigten Dicarbonsäuren sind feste, gut krystallisirbare, in Wasser — abgesehen von den höheren Gliedern — meist leicht lösliche Substanzen von stark saurer Reaction. — Mit Wasserdämpfen sind sie nicht flüchtig; für sich können die Säuren, deren Carboxyle durch mehr als drei Kohlenstoffatome von einander getrennt sind, unverändert destillirt werden; die Säuren dagegen, deren Carboxyle einander näher stehen, erleiden beim Erhitzen ganz oder theilweise Zersetzung — theils unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung einbasischer Säuren, theils unter Abspaltung von Wasser und Bildung innerer Anhydride (vgl. S. 642, 645, 651, 655, 659, 665).

In der Reihe der normalen Dicarbonsäuren findet man für die Schmelzpunkte[2] eine eigenthümliche Regelmässigkeit, welche an die Beobachtungen in der Fettsäurereihe erinnert (vgl. S. 310); die Glieder mit einer paaren Zahl von Kohlenstoffatomen schmelzen stets höher als die mit einer unpaaren Anzahl; sehr merkwürdig und abweichend von den Verhältnissen in der Fettsäurereihe ist es, dass in der Reihe der paaren Glieder der Schmelzpunkt mit wachsendem Kohlenstoffgehalt sinkt, umgekehrt in der unpaaren Reihe steigt, so dass sich die Schmelzpunkte in beiden Reihen immer mehr einander nähern:

Bernsteinsäure: 181—182°	
	Glutarsäure: 97·5°
Adipinsäure: 149—149·5°	
	Pimelinsäure: 103°
Korksäure: 141°	
	Azelaïnsäure: 107—108°
Sebacinsäure: 133°	
	—
Dekamethylendicarbons: 124·5—125°	
	Brassylsäure: 112°
Dodekamethylendicarbonsäure: 123°	
	—
—	
	—
Hexadekamethylendicarbonsäure: 118°	

[1] Vgl. LAURENT, Ann. ch. [2] **66**, 154 (1837). — BROMEIS, Ann. **35**, 86 (1840). — ARPPE, Ztschr. Chem. **1865**, 295. — GANTTER u. HELL, Ber. **13**, 1165 (1886); **14**, 560, 1545 (1881); **17**, 2212 (1884). — NOERDLINGER, Ber. **19**, 1893 (1886). — CARETTE, Compt. rend. **102**, 692 (1886).

[2] Vgl. BAEYER, Ber. **10**, 1286 (1877). — HENRY, Compt. rend. **100**, 60, 943 (1885). — NOERDLINGER, Ber. **23**, 2359 (1890).

Von Interesse ist auch ein Vergleich der Werthe der Dissociationsconstante K für die einzelnen Glieder in dieser Reihe[1]:

Oxalsäure : ca. 10	Pimelinsäure : 0·00348
Malonsäure : 0·163	Korksäure : 0·00293
Bernsteinsäure : 0·00665	Azelaïnsäure : 0·00296
Glutarsäure : 0·00475	Sebacinsäure : 0·00271.
Adipinsäure : 0·00371	

Es fällt hier namentlich der grosse Abfall von der Oxalsäure zur Malonsäure und von der Malonsäure wieder zur Bernsteinsäure auf.

Die Bedeutung der Dissociationsconstanten K, die in der letzten Zeit zur Charakterisirung von Säuren auf Grund von Ostwald's[2] Untersuchungen erhebliche Wichtigkeit erlangt haben und im Folgenden häufig bei den betreffenden Säuren angeführt werden sollen (vgl. auch S. 310—311), möge hier kurz erläutert werden, wenn auch eine eingehende Ableitung hier nicht am Platze ist. Sie geben — im Sinne der elektrolytischen Dissociationstheorie — ein Mass für die Leichtigkeit, mit welcher in wässriger Lösung die Spaltung der Säuremolecüle in ihre Ionen erfolgt, und sind aus Beobachtungen über das elektrische Leitvermögen von wässrigen Lösungen verschiedener Concentrationen abgeleitet. Es ergiebt sich durch Berechnung dieser Beobachtungen zunächst eine Constante k, deren doppelter Werth (2k) die Concentration in Grammoleculargewichten auf 1 Liter Lösung darstellt, bei welcher der Elektrolyt gerade zur Hälfte dissociirt ist. Da diese Constante k unbequem kleine Werthe besitzt, so giebt man unter der Bezeichnung K lieber ihren hundertfachen Werth (100k) an. Wenn also oben für Malonsäure $K = 0{\cdot}163$ angegeben ist, so bedeutet dies, dass eine wässrige Malonsäurelösung, in welcher von 100 Malonsäuremolecülen 50 dissociirt sein sollen, auf 1 Liter $\frac{0{\cdot}163\cdot 2}{100}$ 88 g Malonsäure (88 : Moleculargewicht der Malonsäure) enthalten muss.

Wenn eine Säure A nun z. B. eine zehnmal grössere Dissociationsconstante als eine Säure B besitzt, so heisst das mithin: die Säure B bedarf einer zehnmal grösseren Verdünnung als die Säure A, um bis zu demselben Umfang in Ionen dissociirt zu werden. Im Sinne der elektrolytischen Dissociationstheorie hängt nun auch die Fähigkeit zur Hervorbringung von chemischen Umsetzungen — die Reactionsfähigkeit — von der Anzahl der freien Ionen, die eben als die Träger der Reactionsfähigkeit betrachtet werden, ab; eine Säure wird demnach in wässriger Lösung um so wirksamer sein, je leichter sie durch Wasser in ihre Ionen gespalten wird, je geringer die zur Hervorrufung eines bestimmten Dissociationsgrades nothwendige Verdünnung, d. h. je grösser ihre Dissociationsconstante ist. In der That hat es sich gezeigt, dass die aus gewissen chemischen Vorgängen — wie die Verseifung des Methylacetats (S. 358), die Inversion des Rohrzuckers (Kap. 36) — abgeleiteten „Affinitätscoefficienten" zu einander in fast genau demselben Verhältniss stehen, wie die aus dem elektrischen Leitvermögen ermittelten Dissociationsconstanten[3], man darf daher letztere auch als

[1] Vgl. Bethmann, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 401 (1890). — Walden, ebenda, **8**, 448 (1891). — Crum-Brown u. Walker, Ann. **261**, 107 (1890).

[2] Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 170, 241, 369 (1889).

[3] Die aus dem Theilungsverhältniss einer Base gegenüber zwei Säuren abgeleiteten Coefficienten, welche die „Avidität" der Säuren angeben, sind indess nicht direct mit den Dissociationsconstanten vergleichbar. Vgl. hierüber Arrhenius, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 11 (1890); **10**, 671 Ref. Nr. 42 (1892).

Mass für die Fähigkeit, chemische Reactionen auszuüben, als „Affinitätsconstanten" betrachten und mit einigem Rechte z. B. die Säure A zehnmal stärker als die Säure B nennen. Dagegen darf man nicht glauben, dass A nun unter allen Umständen zehnmal stärker wirken wird als B; denn einerseits gelten jene Constanten lediglich für wässrige Lösungen und dürfen nicht auf andere Lösungsmittel, deren dissociirende Kraft von derjenigen des Wassers abweicht, übertragen werden; andererseits muss man auch für wässrige Lösungen beachten, dass der Dissociationsgrad bei den einzelnen Säuren in verschiedener Weise durch die Concentration verändert wird, und dass daher z. B. für gleiche oder äquimoleculare Concentrationen das Verhältniss der Dissociationsgrade in der Regel ein anderes sein wird als das Verhältniss der Dissociationsconstanten.

Von den zweibasischen Säuren leiten sich Derivate in gleicher Weise ab wie von den einbasischen (vgl. S. 344 ff.); sie bilden Chloride, Ester, Amide, Amidine etc.:

$$CH_2\langle{}^{COCl}_{COCl} \qquad CH_2\langle{}^{CO_2\cdot C_2H_5}_{CO_2\cdot C_2H_5} \qquad CH_2\langle{}^{CO\cdot NH_2}_{CO\cdot NH_2}.$$

Malonylchlorid — Malonsäureester — Malonamid

Die Gegenwart zweier Carboxylgruppen im Molecül bedingt aber auch die Möglichkeit gemischter Derivate. Die eine Carboxylgruppe kann esterificirt, amidirt werden, während die zweite unverändert bleibt; so entstehen Estersäuren und Aminsäuren:

$$\begin{matrix} CO\cdot O\cdot C_2H_5 \\ | \\ CO\cdot OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CO\cdot NH_2 \\ | \\ CO\cdot OH \end{matrix}.$$

Oxalestersäure — Oxaminsäure

Oder jede der beiden Carboxylgruppen wird in verschiedener Weise modificirt, z. B.:

$$\begin{matrix} CO\cdot O\cdot C_2H_5 \\ | \\ CO\cdot NH_2 \end{matrix}.$$

Oxaminsäureester

Von besonderem Interesse ist der Fall, dass durch Reaction der beiden Carboxylgruppen auf einander ein Derivat mit ringförmiger Atomgruppirung entsteht. So sind manche Dicarbonsäuren zur Bildung „innerer Anhydride" durch Wasserabspaltung befähigt, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot CO\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot CO\cdot OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\rangle O$$

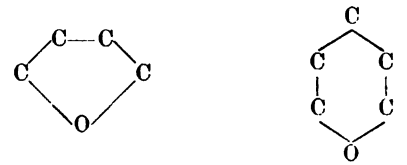
(Anhydridbildung durch Zusammentritt zweier Molecüle, wie bei den Fettsäuren, ist bei den Dicarbonsäuren nicht beobachtet). Analoge Verbindungen, in denen eine Imidgruppe $NH\langle$ statt des Sauerstoffatoms den Ringschluss bewirkt, leiten sich von den Amiden und Amidinen ab; sie werden als „Imide" und „Imidine" bezeichnet:

$$\begin{array}{ll} CH_2-CO & \\ \vert & \;\; > NH \\ CH_2-CO & \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ll} & \;\; NH \\ CH_2-C & \\ \vert & \;\; > NH\,. \\ CH_2-C & \\ & \;\; NH \end{array}$$

Succinimid — Succinimidin

Die Anhydridbildung geht bei vielen Dicarbonsäuren schon vollständig durch Erhitzen vor sich; in anderen Fällen kann sie zweckmässig durch Behandlung mit Acetylchlorid bewirkt werden[1]. — Durch Kochen mit Wasser können die Anhydride in der Regel in die Säurehydrate zurückverwandelt werden; rasch — und zuweilen unter beträchtlicher Wärmeentwickelung — vollzieht sich die Hydratation beim Digeriren mit rauchender Salzsäure[2].

Die inneren Anhydride und die Imide stehen zu den Dicarbonsäuren und ihren Amiden in derselben Beziehung, wie die Alkylenoxyde zu den Glykolen (vgl. S. 563—565, 570), die Imine zu den Diaminen (vgl. S. 628). Bei der Besprechung jener Körperklassen ist hervorgetreten, dass die Abspaltung von Wasser bezw. Ammoniak innerhalb eines Molecüls dann besonders leicht eintritt, wenn dadurch die Bildung eines fünf- oder sechsgliedrigen Rings herbeigeführt wird. Bei den Dicarbonsäuren finden wir nun eine schlagende Bekräftigung dieser Gesetzmässigkeit. Oxalsäure, Malonsäure und ihre Homologen, deren Anhydride ein drei- bezw. viergliedriges Ringsystem enthalten würden, sind zur Anhydridbildung überhaupt nicht fähig. Dagegen tritt die Anhydridbildung leicht bei der Bernsteinsäure und der Glutarsäure sowie den sämmtlichen alkylirten Homologen dieser Säuren ein, da sie hier wieder die Bildung der Complexe:



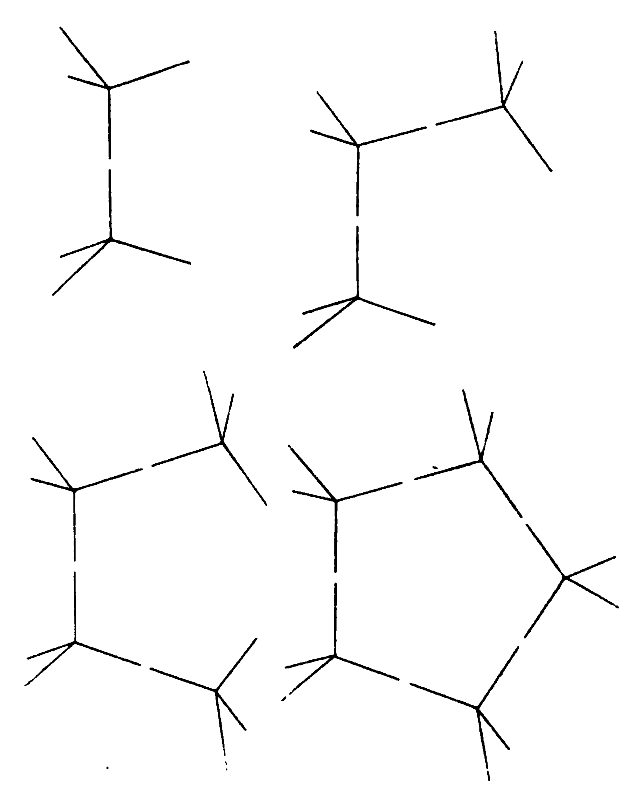
zur Folge hat. Die Adipinsäure dagegen, die ein Anhydrid mit siebengliedrigem Ringe liefern würde, zeigt die Erscheinung der Anhydridbildung nicht mehr, ebenso wenig die Pimelinsäure etc.; die Neigung zur Ringschliessung verschwindet demnach, wenn weniger als zwei und mehr als drei Kohlenstoffatome die Carboxylgruppen trennen.

In den verschiedensten Körperklassen also — bei den Glykolen, Diaminen, Dicarbonsäuren, vgl. ferner die Oxysäuren (Kap. 29), Amidosäuren (Kap. 31) — treffen wir zahlreiche Belege für die allgemeine Gültigkeit der Erscheinung, dass gerade Ketten von 4 oder 5 Kohlenstoffatomen besonders leicht durch ein Sauerstoffatom oder ein Stickstoffatom zu einem ringförmigen Complex geschlossen werden. Wir finden sofort

[1] Vgl. ANSCHÜTZ, Ann. **226**, 1 (1884). — Vgl. auch MARKOWNIKOW, Ber. **13**, 1844 (1880).

[2] VOLHARD, Ann. **267**, 51 (1892).

eine Erklärung dieser höchst interessanten Thatsache bei Berücksichtigung der räumlichen Verhältnisse des Kohlenstoffatoms[3] (vgl. S. 88). Wenn man an den untenstehenden Zeichnungen oder besser am Modell die Systeme von 2, 3, 4 und 5 Kohlenstoffatomen ohne Ablenkung der Valenzen in denjenigen Configurationen, die dem Ringschluss am günstigsten sind, betrachtet, so erhellt, dass die Bindestellen der endständigen Kohlenstoffatome beim Zwei- und Dreikohlenstoffsystem ziemlich entfernt von einander sind, während sie beim Vierkohlenstoffsystem zwischen sich nur noch etwa soviel Raum, wie von einem Kohlenstoffatom beansprucht



wird, lassen und beim Fünfkohlenstoffsystem fast zusammenfallen. Denken wir uns nun die beiden endständigen Kohlenstoffatome durch ein mehrwerthiges Atom von dem Kohlenstoffatom ähnlichen Dimensionen verbunden, so wird dies beim Zwei- und Dreisystem nur unter starker Ablenkung der Valenzen möglich sein, beim Viersystem aber gar keine, beim Fünfsystem nur eine geringe Ablenkung erfordern. Aus der Uebereinstimmung dieser Ueberlegung mit der oben besprochenen Gesetz-

[3] Vgl. Wislicenus, Abhdlgn. d. kgl. sächs. Gesellsch. d. Wiss., **24**, 67 (1887). — V. Meyer, Ber. **23**, 614 (1890).

mässigkeit kann man auch mit Wahrscheinlichkeit folgern, dass die Dimensionen des Sauerstoffatoms und Stickstoffatoms nicht von anderer Ordnung wie diejenigen des Kohlenstoffatoms sind.

I. Oxalsäure (Kleesäure): $C_2H_2O_4 = CO_2H \cdot CO_2H$.

Die **Oxalsäure** gehört zu den am frühesten bekannt gewordenen organischen Säuren; schon am Beginn des 17. Jahrhunderts war das Vorkommen ihres sauren Kaliumsalzes im Sauerklee (Oxalis) beobachtet; näher charakterisirt wurde die Säure 1773 von Savary, 1776 von Scheele und Bergman, 1779 von Wiegleb.

Oxalsäure ist in Form ihrer Salze — namentlich als saures Kaliumsalz und Calciumsalz — im Pflanzenreiche sehr verbreitet; so findet sie sich im Sauerklee, Sauerampfer, Rhabarber, in fast allen Pilzen etc. Calciumoxalat ist ein überall vorhandener Bestandtheil der Zellwände und findet sich auch häufig im Inneren der Zellen krystallisirt abgelagert[1].

Eine Reihe von theoretisch interessanten Bildungsweisen führt von einfach constituirten Substanzen zur Oxalsäure. Man erhält ihre Alkalisalze beim Ueberleiten von Kohlensäure über Natrium und Kalium[2] bei etwa 360° durch directe Vereinigung:

$$2CO_2 + Na_2 = NaO \cdot CO \cdot CO \cdot ONa.$$

Erhitzt man die Alkaliformiate unter möglichstem Abschlusse der Luft stürmisch über 400°, so entstehen unter Wasserstoffentwickelung die oxalsauren Salze in sehr reichlicher Menge[3] (vgl. S. 318):

$$2H \cdot CO \cdot ONa = 2H + CO_2Na \cdot CO_2Na.$$

Auch durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht aus Ameisensäure unter gewissen Bedingungen Oxalsäure[4]. — Das Cyan $N⋮C \cdot C⋮N$ kann als Nitril der Oxalsäure aufgefasst werden und liefert dementsprechend unter der Einwirkung verseifender Mittel Oxalsäure bezw. Oxamid[5]. — Aus Perchloräthan C_2Cl_6 (S. 556) entsteht Oxalsäure durch längeres Erhitzen mit Kali[6].

Die Oxalsäure ist die höchste Oxydationsstufe des Complexes zweier Kohlenstoffatome; man beobachtet daher sehr häufig ihre Bildung, wenn complicirtere organische Verbindungen durch kräftige Oxydationswirkungen in kleinere Bruchstücke zerfallen, z. B. bei der Oxydation der Zuckerarten mit Salpetersäure[7].

[1] Ueber Bildung der Oxalsäure in der Pflanze vgl. Hartig, Lehrb. d. Anat. u. Physiol. der Pflanzen (Berlin 1891), S. 51—52. — Wehmer, Ann. **269**, 383 (1892).
[2] Kolbe u. Drechsel, Ann. **146**, 140 (1868).
[3] Merz u. Weith, Ber. **15**, 1507 (1882). [4] Ballò, Ber. **17**, 9 (1884).
[5] Vgl. Liebig, Ann. **113**, 246 (1860). — Schmitt u. Glutz, Ber. **1**, 66 (1868). — Volhard, Ann. **158**, 118 (1871). — Radziszewski, Ber. **18**, 355 (1885).
[6] Geuther, Ann. **111**, 174 (1859). [7] Vgl. Thompson, Jb. **1847/48**, 498.

Auch unter der Einwirkung schmelzender Alkalien bildet sich Oxalsäure aus vielen organischen Verbindungen durch Spaltung, so in reichlicher Menge aus Cellulose, Stärke, Kleie[1]. Hierauf beruht die heute übliche technische Darstellungsmethode[2] der Oxalsäure; man trägt in starke Kalilauge so viel Sägespähne ein, dass ein dicker Brei entsteht, der nun auf eisernen Platten ausgebreitet und allmählich auf höhere Temperatur erhitzt wird; die Schmelze wird dann mit Wasser ausgelaugt, aus der Lösung durch Kochen mit Kalkmilch oxalsaurer Kalk niedergeschlagen, und aus letzterem durch Zersetzung mit Schwefelsäure die freie Oxalsäure gewonnen. Man kann bei dem Schmelzprocess das Aetzkali nicht vollständig durch Aetznatron ersetzen; es ist vorgeschlagen worden, ein Gemisch der beiden Alkalien zu verwenden; doch scheint man allgemein lediglich mit Aetzkali zu arbeiten.

Aus Wasser krystallisirt, stellt die Oxalsäure farblose monokline Prismen dar und enthält 2 Mol. Krystallwasser, die bei 100° oder auch über Schwefelsäure entweichen. Die krystallisirte Oxalsäure schmilzt[3] bei 101·5°. Die wasserfreie Säure[4] kann bei vorsichtigem Erhitzen theilweise unzersetzt sublimirt werden; bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure und Ameisensäure bezw. Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser[5] (vgl. S. 316); im Capillarröhrchen schmilzt[3] sie bei 189°. Sie zieht begierig Wasser an und kann daher als wasserentziehendes Mittel benutzt werden[6] (vgl. S. 317 die Darstellung wasserfreier Ameisensäure). 100 Th. Wasser lösen[7] bei 20° 8·8 Th. Oxalsäure (auf wasserfreie Säure berechnet), 100 Th. absol. Alkohol bei 15° 23·73 Th., 100 Th. Aether 1·27 Th. In grösseren Gaben wirkt Oxalsäure giftig.

Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt Oxalsäure in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Die vollständige Oxydation zu Kohlensäure wird durch kochende Salpetersäure nur sehr langsam bewirkt, dagegen erfolgt sie momentan bei Behandlung mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung — ein Umstand, der bekanntlich in der Maassanalyse benutzt wird.

In der analytischen Chemie wird Oxalsäurelösung als Normalsäure, ihr Ammonsalz als Reagens benutzt. Technisch wendet man Oxalsäure und einige Salze derselben als Beizen in der Druckerei und Färberei an; von ihren Salzen sind praktisch am wichtigsten das saure Kaliumsalz, das neutrale Kaliumsalz (zur Herstellung des „Eisenoxalatentwickelers“ [vgl. S. 646] gebraucht) und das Antimonoxydkaliumoxalat.

[1] Vgl. Possoz, Compt. rend. **47**, 207, 648 (1858).
[2] Vgl. Thorn, J. pr. [2] **8**, 182 (1874).
[3] Bamberger u. Althausse, Ber. **21**, 1901 Anm. (1888).
[4] Vgl. Villiers, Bull. **33**, 415 (1880). [5] Lorin, Ber. **9**, 638 (1876).
[6] Vgl. Anschütz, Ber. **17**, 1078 (1884).
[7] Bourgoin, Bull. **29**, 243 (1878). — Miczynski, Monatsh. **7**, 255 (1886).

Von den **Salzen der Oxalsäure**[1] **(Oxalaten)** sind nur die der Alkalien in Wasser erheblich löslich. Charakteristisch ist bekanntlich das in Wasser und Essigsäure unlösliche, in Salzsäure lösliche Calciumsalz CaC_2O_4, dessen Fällung als Reagens auf Kalk einerseits, auf Oxalsäure andererseits benutzt wird.

Neutrales Kaliumoxalat $C_2K_2O_4 + H_2O$ löst sich in 3 Th. Wasser von 16°. Das aus vielen Pflanzensäften gewinnbare saure Kaliumoxalat C_2HKO_4 bedarf 26 Th. Wasser von 8° zur Lösung. Das im Handel befindliche Kleesalz, welches früher aus Pflanzensäften dargestellt wurde, heute durch partielle Neutralisation von Oxalsäure mit Kaliumcarbonat erhalten wird, besteht gegenwärtig meist aus übersaurem Kaliumoxalat[2] $C_2HKO_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$; man verwendet es bekanntlich zur Entfernung von Tinten- und Rostflecken, seine Wirksamkeit beruht auf der Bildung löslicher Kaliumeisenoxalate.

Die Natriumoxalate sind schwerer löslich; saures Natriumoxalat $C_2HNaO_4 + H_2O$ bedarf 67·5 Th. Wasser von 10° zur Lösung.

Silberoxalat $C_2Ag_2O_4$ ist in kaltem Wasser nur sehr wenig, in heissem Wasser etwas mehr löslich; erhitzt man es vorsichtig, so beginnt es bei 100° sich zu zersetzen und hinterlässt bei 150° reines metallisches Silber; bei plötzlichem Erhitzen detonirt es (vgl. S. 433).

Kaliumantimonoxalat wird in der Färberei als Antimonbeize verwendet[3].

Kaliumferrooxalat[4] $K_2Fe(C_2O_4)_2 + H_2O$ besitzt ein ausserordentlich kräftiges Reductionsvermögen; so reducirt es Platinchlorid und Silbernitrat vollständig zu Metall; hierauf beruht die Wirksamkeit des für photographische Zwecke sehr viel gebrauchten „Eisenoxalatentwickelers", der durch Vermischen der Lösungen von Eisenvitriol und neutralem Kaliumoxalat bereitet wird.

Zahlreiche Doppelsalze, wie z. B. $K_6Fe_2(C_2O_4)_6 + 6H_2O$, $K_6Cr_2(C_2O_4)_6 + 6H_2O$, $K_2Cr_2(C_2O_4)_4 + 10H_2O$, leiten sich vom Ferrioxalat und vom Chromioxalat ab; sie sind als Salze complexer Säuren[5] — Eisenoxalsäure, Chromoxalsäure — aufzufassen.

Derivate der Oxalsäure. In der Tabelle Nr. 34 auf S. 647 sind mehrere Derivate der Oxalsäure zusammengestellt.

Das **Chlorid** der Oxalsäure Cl·CO·CO·Cl kann nicht in gewöhnlicher Weise aus dem Säurehydrat bereitet werden; Phosphorpentachlorid zersetzt die Oxalsäure unter Entziehung von Wasser in Kohlensäure und Kohlenoxyd[6], indem es selbst in Phosphoroxychlorid übergeht (bekanntlich eine Darstellungsmethode des Phosphoroxychorids). In unreinem Zustand ist neuerdings Oxalylchlorid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (2 Mol.) auf Oxalsäurediäthylester (1 Mol.) gewonnen worden[7].

Ein **Anhydrid** der Oxalsäure ist nicht bekannt.

---

[1] Vgl. besonders: Souchay u. Lenssen, Ann. **99**, 31 (1856); **100**, 308 (1856); **102**, 35, 41; **103**, 308 (1857); **105**, 245 (1858). — Alluard, Ann. **135**, 292 (1865). — — Städeler, Ann. **151**, 13 Anm. (1869). — Svenssen, Ber. **3**, 314 (1870). — Collin, ebenda, 315. — Nichols, Chem. News **22**, 14, 244, (1870). — Franz, J. pr. [2] **5**, 302 (1872). — Clarke, Ber. **14**, 2232 (1881). — Salzer, Ann. **223**, 13 (1884). — Werner, Journ. Soc. **51**, 383 (1887); **53**, 404, 602 (1888). — Seubert u. Rauter, Ber. **25**, 2821 (1892).

[2] Vgl. Bischoff, Ber. **16**, 1347 (1883).

[3] Vgl. Jb. **1886**, 2183, 2184; **1888**, 1747.

[4] Vgl. Eder u. Valenta, Jb. **1880**, 324. — Eder, Ber. **13**, 500 (1880).

[5] Vgl. auch Péchard, Compt. rend. **108**, 1052 (1889) über Oxalmolybdänsäure.

[6] Gerhardt, Ann. **87**, 67 (1853). [7] Fauconnier, Compt. rend. **114**, 122 (1892).

Unter den **neutralen Estern** ist das leicht krystallisirbare Dimethyloxalat $C_2O_4(CH_3)_2$ hervorzuheben, das mit Vortheil zur Gewinnung von reinem Methylalkohol (vgl. S. 154) benutzt wird. Im Gegensatz dazu ist das Diäthyloxalat $C_2O_4(C_2H_5)_2$ bei gewöhnlicher Temperatur flüssig (vgl. S. 150, 167).

Tabelle Nr. 34.

Name	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spec. Gewicht
Dimethyloxalat[1–5]	$CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$	+54°	163°	1·148(54°)
Diäthyloxalat[2.4.5.7–14.26.47]	$C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$	flüssig	185°	1·086(15°)
Aethyloxalsäure[15–16.49.51] .	$C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot OH$	„	117° (15 mm)	1·217(20°)
„ -chlorid[16–17.50]	$C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot Cl$	„	135—136°	1·222(20°)
Dichlorglykolsäureäthylester[16]	$C_2H_5 \cdot O \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$	„	84° (10 mm)	1·232(20°)
Tetraäthylhalborthooxalat[16]	$(C_2H_5 \cdot O)_3C \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$	„	98° (12 mm)	1·002(20°)
Symmetr. Dimethyloxamid[6.18–21.23.36]	$CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$	+217°	—	—
„ Diäthyloxamid[6.22–24.36] .	$C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$	179°	—	—
Oxaminsäure[25–33.46.48] . .	$NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot OH$	210°	—	—
„ -äthylester (Oxamäthan)[15.23.34–35.44.45] .	$NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$	114—115°	—	—
Dimethyloxaminsäureäthylester[36.37]	$(CH_3)_2N \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$	—	242—245°	—
Diäthyloxaminsäureäthylester[22.36.38]	$(C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$	—	253—254°	—
Oxal-imidoäthyläther[39] . .	$(C_2H_5 \cdot O \cdot)(NH:)C \cdot C(:NH)(\cdot O \cdot C_2H_5)$	ca. +25°	ca. 170°	—
Oxal-amidoxim[40–43.52] . .	$(NH_2 \cdot)(OH \cdot N:)C \cdot C(:N \cdot OH)(\cdot NH_2)$	196°	—	—

Citate zu der Tabelle Nr. 34: [1] Erlenmeyer, Jb. **1874**, 572. — [2] Malaguti, Ann. **32**, 49 (1839); **37**, 66 (1841). J. pr. **37**, 430 (1848). — [3] Cahours, Ann. **64**, 313 (1848). — [4] Purdie, Ber. **20**, 1555 (1887). — [5] Weger, Ann. **221**, 86 (1883). — [6] Wurtz, Ann. ch. [3] **30**, 464, 490 (1850). — [7] Löwig, J. pr. **83**, 129 (1861). — [8] Cahours u. Demarçay, Compt. rend. **83**, 688 (1876). — [9] Duvillier u. Buisine, Ann. ch. [5] **23**, 296 (1881). — [10] Schatzky, Ber. **18c**, 221 (1885). — [11] Brühl, Ann. **203**, 27 (1880). — [12] Perkin, Journ. Soc. **45**, 508 (1884). — [13] Eghis, Ber. **4**, 580 (1871). — [14] Debus, Ann. **166**, 109 (1872). — [15] Mitscherlich, Pogg. **33**, 332 (1834). — [16] Anschütz, Ber. **16**, 2412 (1883). Ann. **254**, 1 (1889). — [17] Henry, Ber. **4**, 599 (1871). — [18] E. Fischer, Ann. **215**, 296 (1882). — [19] Franchimont, Rec. trav. chim. **2**, 96 (1883); **4**, 196 (1885). — [20] Mylius, Ber. **17**, 291 (1884). — [21] Henry, Compt. rend. **100**, 946 (1885). — [22] A. W. Hofmann, Ber. **3**, 779 (1870). — [23] Wallach, Ann. **184**, 7, 33, 50, 70 (1877). — [24] Schiff, Ber. **17**, 1034 (1884). — [25] Balard, Ann. **42**, 196 (1842). — [26] Toussaint, Ann. **120**, 237 (1861). — [27] Coppet, Ann. **137**, 105 (1866). — [28] Engel, Compt. rend. **79**, 808 (1874). — [29] Engström, J. pr. **68**, 433 (1855). — [30] Bacaloglio, J. pr. **81**, 379 (1860). — [31] Ost u. Mente, Ber. **19**, 3229 (1886). — [32] v. Pechmann u. Wehsarg, Ber. **21**, 2990 (1888). — [33] Oelkers, Ber. **22**, 1566, 2385 (1889). — [34] Dumas u. Péligot, Ann. **15**, 46 (1835). — [35] Weddige, J. pr. [2] **10**, 196 (1874). — [36] A. W. Hofmann, Jb. **1861**, 495; **1862**, 329. — [37] Ladenburg, Ber. **14**, 2130 (1881). — [38] Wallach, Ann. **214**, 268 (1882). — [39] Pinner u. Klein, Ber. **11**,

1481 (1878). — [40] E. Fischer, Ber. **22**, 1931 (1889). — [41] Tiemann, Ber. **22**, 1936, 2942 (1889); **24**, 801 (1891). — [42] Ephraim, Ber. **22**, 2306 (1889). — [43] Zinkeisen, ebenda, 2946. — [44] Dumas, Ann. ch. [2] **54**, 241 (1833). — [45] Liebig, Ann. **9**, 131 (1834). — [46] Mathieu-Plessy, Compt. rend. **109**, 653 (1889). — [47] Lewy, J. pr. **37**, 482 (1846). — [48] Ostwald, J. pr. [2] **32**, 371 (1885). — [49] Lossen u. Köhler, Ann. **262**, 202 (1890). — [50] Peratoner u. Strazzeri, Ber. **24c**, 574 (1891). — [51] Claisen u. Zedel, Ber. **24**, 127 (1891). — [52] Vorländer, ebenda, 810.

Die **Estersäuren** (Alkyloxalsäuren), wie $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot OH$, erhält man neben den neutralen Estern durch Einwirkung von entwässerter Oxalsäure auf Alkohole; aus den neutralen Estern erhält man durch Erwärmen mit concentrirter Kaliumacetatlösung leicht die Kaliumsalze der Estersäuren. Die Estersäuren sind wasserhelle Flüssigkeiten, welche in Berührung mit Wasser in Oxalsäure und Alkohol zerfallen, unter vermindertem Druck unzersetzt destilliren, dagegen durch Destillation bei gewöhnlichem Druck unter Bildung von Ameisensäureestern und neutralen Oxalsäureestern zersetzt werden.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid (1 Mol.) auf die neutralen Oxalsäureester (1 Mol.) wird ein Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt, und es entstehen die unter vermindertem Druck destillirbaren Dichlorglykolsäureester, wie $C_2H_5 \cdot O \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. Letztere liefern bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck durch Abspaltung von Chloralkyl die Chloride der Alkyloxalsäuren, wie $Cl \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$, andererseits durch Einwirkung von Natriumalkoholaten Halborthooxalester, wie $(C_2H_5 \cdot O)_3C \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$.

Das **Nitril der Oxalsäure** $CN \cdot CN$ ist das später zu besprechende Cyan (Kap. 40).

Oxamid[1] $NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ entsteht aus dem Cyan durch Wasseranlagerung, umgekehrt aus dem Ammoniumoxalat durch Wasserabspaltung (beim Erhitzen). Es stellt ein weisses, lockeres, krystallinisches Pulver dar, das in Wasser, Weingeist und Aether fast ganz unlöslich ist; bei 7·3° bedarf es 2700 Th. Wasser zur Lösung. Beim Erhitzen über 180° sublimirt es zum Theil unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen; zum Theil zerfällt es in Cyan und Wasser.

Die alkylirten Oxamide sind viel löslicher, so löst sich symmetr. Dimethyloxamid bei 9° in 41 Th. Wasser.

Oxaminsäure (vgl. d. Tabelle auf S. 647) $NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot OH$ wird durch Erhitzen von saurem Ammoniumoxalat erhalten; sie stellt ein weisses lockeres Pulver dar, das in 71 Th. Wasser von 14° löslich, in absolutem Alkohol und Aether fast unlöslich ist. Ihr Ammoniumsalz — in kaltem Wasser wenig löslich, prismatische Krystalle — entsteht durch Kochen von Oxamid mit wässrigem Ammoniak. — Ihr Aethylester (Oxamäthan) $NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ wird durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Oxalsäureester erhalten.

Alkyl-Derivate des Oxamids und Oxaminsäureesters (vgl. Tabelle) entstehen durch Einwirkung von primären und secundären Aminen auf Oxalsäureester und können zur Trennung der Amine verwendet werden (vgl. S. 231).

Auf die symmetrisch dialkylirten Oxamide wirkt Phosphorpentachlorid[2] zunächst wohl unter Bildung von Amidchloriden ein, z. B.:

---

[1] Dumas, Ann. ch. [2] **44**, 129 (1830); **54**, 244 (1833). — Liebig, Ann. **9**, 12, 129 (1834); **113**, 246 (1860). — Playfair, Jb. **1849**, 293. — Dessaignes, Ann. **82**, 233 (1852). — Geuther, Ann. **109**, 72 (1859). — Toussaint, Ann. **120**, 238 (1861). — Attfield, Ann. **128**, 128 (1863). — Scheitz, Marsh u. Geuther, Ztschr. Chem. **1868**, 302. — Radziszewski, Ber. **18**, 355 (1885). — Henry, Compt. rend. **100**, 943 (1885). — Matthieu-Plessy, Compt. rend. **109**, 653 (1889).

[2] Wallach, Ann. **184**, 33 (1877); **214**, 257 (1882).

$$\begin{matrix} CO\cdot NH\cdot CH_3 \\ | \\ CO\cdot NH\cdot CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CCl_2\cdot NH\cdot CH_3 \\ | \\ CCl_2\cdot NH\cdot CH_3 \end{matrix},$$

die aber sehr leicht drei Molecüle Salzsäure verlieren und in chlorhaltige Basen — „Chloroxaline" — übergehen; so entsteht aus Dimethyloxamid das Chloroxalmethylin $C_4H_5ClN_2$. Die Chloroxaline liefern bei der Reduction mit Jodwasserstoff unter Austausch des Halogenatoms gegen Wasserstoff Glyoxaline (vgl. Bd. II), das Chloroxalmethylin z. B. Methylglyoxalin $C_4H_6N_2$ = $\begin{matrix} CH{-}N\!\!\diagdown \\ \| \qquad\quad CH \\ CH{-}N\!\!\diagup \\ \quad\diagdown CH_3 \end{matrix}$.

Eine Substanz von der Zusammensetzung des **Oxalimids**[1] $\begin{matrix} CO\diagdown \\ | \quad NH \\ CO\diagup \end{matrix}$ wird durch Erhitzen von Oxaminsäure mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid erhalten. Sie krystallisirt in schön ausgebildeten, stark glänzenden, farblosen Prismen, ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in heissem mehr, leichter in warmem Ammoniakwasser, reagirt neutral, wird durch Kochen mit Wasser rasch unter Bildung von Oxamid und Oxalsäure zersetzt und liefert mit concentrirtem wässrigen Ammoniak Oxamid. Das Moleculargewicht dieser Verbindung ist noch nicht bestimmt; es ist daher nicht ausgeschlossen, dass in ihr ein Polymeres des Oxalimids vorliegt.

Das **Thioamid der Oxalsäure** $CSNH_2\cdot CSNH_2$ entsteht durch Vereinigung von Cyan mit Schwefelwasserstoff und ist Rubeanwasserstoff[2] genannt. Es bildet kleine gelbrothe, glänzende Krystalle, ist in Wasser kaum, in Alkohol schwer, in verdünnten Alkalien leicht löslich; das Natriumsalz ist anfangs farblos, zersetzt sich aber beim Liegen an der Luft rasch.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf überschüssiges Cyan entsteht Flaveanwasserstoff[3] $CN\cdot CSNH_2$ — halb Nitril, halb Thioamid der Oxalsäure; die Substanz krystallisirt aus Chloroform in gelben, flachen Nadeln.

II. Malonsäure und ihre Homologen.

Die **Malonsäure** $C_3H_4O_4 = CO_2H\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Methandicarbonsäure) ist zuerst von DESSAIGNES[4] 1858 bei der Oxydation von Aepfelsäure mit chromsaurem Kalium beobachtet worden und hat daher ihren Namen erhalten. Natürlich gebildet findet sie sich im Rübensaft[5]. Zu ihrer Darstellung (Näheres vgl. S. 650) geht man stets von der Essigsäure aus[6], als deren Carboxylsubstitutionsprodukt die Malonsäure betrachtet werden kann; man verwandelt Essigsäure in ihr Monochlorderivat, setzt letzteres mit Cyankalium um und verseift die erhaltene Cyanessigsäure, welche man übrigens nicht zu isoliren braucht:

---

[1] OST u. MENTE, Ber. **19**, 3228 (1886).

[2] WÖHLER u. LIEBIG, Pogg. **24**, 167 (1832). — VOELCKEL, Ann. **38**, 315 (1841). — WOLLNER, J. pr. [2] **29**, 129 (1884). — WALLACH, Ber. **13**, 528 (1880). Ann. **262**, 354 (1891). — EPHRAIM, Ber. **22**, 2305 (1889). — FORMÁNEK, ebenda, 2655.

[3] VOELCKEL, Ann. **38**, 319 (1841). — ANSCHÜTZ, Ann. **254**, 262 (1889).

[4] Ann. **107**, 251. [5] v. LIPPMANN, Ber. **14**, 1183 (1881).

[6] KOLBE, Ann. **131**, 348 (1864). — H. MÜLLER, ebenda, 350.

$$\underset{\text{Essigsäure}}{\begin{array}{c}CH_3\\|\\CO_2H\end{array}} \longrightarrow \underset{\text{Chloressigs.}}{\begin{array}{c}CH_2Cl\\|\\CO_2H\end{array}} \longrightarrow \underset{\text{Cyanessigs.}}{\begin{array}{c}CH_2\cdot CN\\|\\CO_2H\end{array}} \longrightarrow \underset{\text{Malonsäure}}{\begin{array}{c}CH_2\cdot CO_2H\\|\\CO_2H\end{array}};$$

diese Reactionen stellen nur einen speciellen Fall der allgemeinen Methode dar, Wasserstoffatome durch Carboxylgruppen zu ersetzen. — Theoretisch interessant, aber praktisch bedeutungslos ist auch der folgende Weg[1] von der Essigsäure zur Malonsäure, welcher die Einführung der zweiten Carboxylgruppe durch Einwirkung von Kohlensäure selbst gestattet; Essigsäure giebt, mit Anilin $NH_2\cdot C_6H_5$ erhitzt, Acetanilid $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Phenylacetamid), das leicht in die Natriumverbindung $CH_3\cdot CO\cdot NNa\cdot C_6H_5$ übergeführt werden kann; das Natriumacetanilid absorbirt nun in der Kälte Kohlensäure unter Bildung von acetylphenylcarbaminsaurem Natrium:

$$C_6H_5\cdot N\begin{cases}CO\cdot CH_3\\Na\end{cases} + CO_2 = C_6H_5\cdot N\begin{cases}CO\cdot CH_3\\CO_2Na\end{cases},$$

und letzteres Salz lagert sich beim Erhitzen auf 130—140° derart um, dass die Carboxylgruppe in den Acetylrest eintritt:

$$C_6H_5\cdot N\begin{cases}CO\cdot CH_3\\CO_2Na\end{cases} \longrightarrow C_6H_5N\begin{cases}CO\cdot CH_2\cdot CO_2Na\\H\end{cases};$$

es entsteht malonanilsaures Natrium, das durch Verseifung Anilin und Malonsäure liefert.

Darstellung[2] von Malonsäure bezw. Malonsäurediäthylester. Eine Lösung von 100 g Monochloressigsäure in 200 ccm Wasser wird mit 76 g Kaliumcarbonat neutralisirt, dann mit 75 g Cyankalium von 98% versetzt und bis zum Eintreten der ziemlich lebhaften Reaction erwärmt. Handelt es sich nun um die Darstellung der freien Säure, so versetzt man mit dem doppelten Volum concentrirter Salzsäure, sättigt das Gemisch mit gasförmiger Salzsäure, giesst vom Chlorkalium und Chlorammonium ab, dampft im Wasserbade ein und entzieht dem Rückstand die Malonsäure durch Aether. Will man dagegen den Ester gewinnen, so dampft man das Reactionsgemisch, welches Chlorkalium und cyanessigsaures Kalium enthält, auf dem Sandbade unter Umrühren ein, bis ein in die Salzmasse tauchendes Thermometer ca. 135° zeigt, pulvert nach dem Erkalten, übergiesst mit Alkohol ($^2/_3$ des Gewichts der Salzmasse), sättigt unter Erwärmen im Wasserbade mit Chlorwasserstoff, giesst dann nach dem Erkalten in Eiswasser und schüttelt den Malonsäureester mit Aether aus; aus der ätherischen Lösung gewinnt man, nachdem sie gewaschen und getrocknet ist, durch Verjagen des Aethers den Malonsäureester, welcher durch Rectification gereinigt wird.

Malonsäure krystallisirt in triklinen[3] Tafeln und schmilzt bei 133 bis 134°; erhitzt man sie im Vacuum auf eine den Schmelzpunkt nicht völlig

[1] Seiffert, Ber. **18**, 1358 (1885).

[2] Finkelstein, Ann. **133**, 339 (1865). — Franchimont, Ber. **7**, 217 (1874). — Grimaux u. Tscherniak, Bull. **31**, 338 (1879). — v. Miller, J. pr. [2] **19**, 326 (1879). — Conrad, Ann. **204**, 121 (1880). — Bourgoin, Bull. **33**, 572 (1880). — Claisen u. Venable, Ann. **218**, 131 Anm. (1883).

[3] Heintzel, Ann. **139**, 131 (1866). — Haushofer, Jb. **1880**, 781.

erreichende Temperatur, so sublimirt sie zum Theil unverändert[1]. 100 Th. Wasser lösen bei 16° 138 Th. Säure[2]; auch in Alkohol ist sie leicht löslich.

Gegen Temperaturen, die nur wenig ihren Schmelzpunkt übersteigen, ist Malonsäure nicht beständig; auf etwa 140—150° erhitzt, zersetzt sie sich unter Aufschäumen und wird glatt in Kohlensäure und Essigsäure gespalten:

$$CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO_2H = CO_2 + H \cdot CH_2 \cdot CO_2H\,.$$

Eine analoge Spaltung erleiden alle Homologen der Malonsäure; sie steht demnach offenbar im Zusammenhang mit der Stellung der beiden Carboxylgruppen zu einander. Zwei Carboxylgruppen können an einem und demselben Kohlenstoffatom bei höheren Temperaturen nicht haften.

Von concentrirter Salpetersäure wird Malonsäure schon in der Kälte unter Entwickelung von 2 Mol. Kohlensäure zersetzt[3].

Die Malonsäure erlangt besonderes Interesse und grosse Wichtigkeit durch das eigenthümliche Verhalten ihrer Ester. In denselben sind nämlich die beiden in der mittelständigen Methylengruppe befindlichen Wasserstoffatome, durch die Stellung zwischen den beiden Carboxylgruppen, ähnlich wie dies schon bei den Nitroverbindungen (S. 255) und Polysulfonen (S. 420, 573) hervorgehoben wurde, selbst „acidificirt". Diese Wasserstoffatome können demzufolge durch Natriumatome vertreten werden — Natrium entwickelt aus Malonsäureester bei Wasserbadwärme energisch Wasserstoff. Da die Natriumverbindungen nun mit organischen Halogenverbindungen in sehr glatter Weise doppelte Umsetzungen eingehen, wie z. B.:

$$(C_2H_5 \cdot O \cdot CO)_2CHNa + J \cdot CH_3 = NaJ + (C_2H_5 \cdot O \cdot CO)_2CH \cdot CH_3$$
$$(C_2H_5 \cdot O \cdot CO)_2CHNa + Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = NaCl + (C_2H_5 \cdot O \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$

etc.,

so bietet der Malonsäurediäthylester einen vortrefflichen Ausgangspunkt für Synthesen organischer Säuren. Seit Conrad[4] zuerst im Anschluss an die Untersuchungen über die in ganz analogen Verhältnissen begründeten Acetessigestersynthesen (vgl. Kap. 39) von dieser Verwendbarkeit des Malonsäureesters umfassenden Gebrauch machte, gehört dieser Ester zu den meistbenutzten Hülfsmitteln bei organischen Arbeiten. Ueber die Ausführung der Malonsäureesterreactionen vgl. noch S. 655. — Auch durch Einwirkung eines Gemisches von Zink und Jodalkylen[5] auf Malonsäureester lassen sich solche Synthesen bewirken.

[1] Krafft u. Noerdlinger, Ber. **22**, 816 (1889).
[2] Bourgoin, Bull. **33**, 423 (1880). — Miczynski, Monatsh. **7**, 258 (1886).
[3] Franchimont, Rec. trav. chim. **3**, 422 (1884).
[4] Vgl. Ann. **204**, 127 (1880).
[5] Daimler, Ber. **20**, 203 (1887). Ann. **249**, 173 (1888). — Fürth, Monatsh. **9**, 308 (1888). — Shukowski, Ber. **21c**, 57 (1888).

Die hier benutzte Auffassung von der Constitution der Natriumverbindungen des Malonsäureesters und ähnlicher Natriumverbindungen, die sich auf die Annahme stützt, dass unter gewissen Umständen an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome durch Natriumatome vertretbar werden, besitzt den Vorzug, die Umsetzungen dieser Natriumverbindungen in sehr einfacher Weise zu erklären. Sie ist viele Jahre hindurch fast widerspruchslos der Interpretation der betreffenden Erscheinungen zu Grunde gelegt worden.

In neuester Zeit wird sie von einigen Autoren bekämpft[1]. Für die Natriumverbindungen des Malonsäureesters wird von ihnen nicht die gleiche Structur angenommen, wie für den Ester selbst; vielmehr soll die Bildung derselben auf der Addition von Natriumäthylat und darauf folgender Abspaltung von Alkohol im Sinne folgender Gleichungen beruhen:

$$\begin{array}{l} CO\cdot OC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array} + C_2H_5\cdot ONa = \begin{array}{l} C{\left\langle \begin{array}{l} O\cdot C_2H_5 \\ O\cdot C_2H_5 \\ ONa \end{array}\right.} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C{\left\langle \begin{array}{l} O\cdot C_2H_5 \\ ONa \end{array}\right.} \\ \| \\ CH \\ | \\ CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array} + C_2H_5\cdot OH$$

$$\begin{array}{l} CO\cdot O\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array} + 2C_2H_5\cdot ONa = \begin{array}{l} C{\left\langle \begin{array}{l} O\cdot C_2H_5 \\ O\cdot C_2H_5 \\ ONa \end{array}\right.} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C{\left\langle \begin{array}{l} ONa \\ O\cdot C_2H_5 \\ O\cdot C_2H_5 \end{array}\right.} \end{array} = \begin{array}{l} C{\left\langle \begin{array}{l} O\cdot C_2H_5 \\ ONa \end{array}\right.} \\ \| \\ C \\ \| \\ C{\left\langle \begin{array}{l} ONa \\ O\cdot C_2H_5 \end{array}\right.} \end{array} + 2C_2H_5\cdot OH.$$

Die Umsetzungen mit Halogenalkylen werden dann derart erklärt, dass zunächst Addition von Halogenalkyl, darauf Abspaltung von Halogenmetall angenommen wird:

$$\begin{array}{l} C{\left\langle \begin{array}{l} O\cdot C_2H_5 \\ ONa \end{array}\right.} \\ \| \\ CH \\ | \\ CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array} + C_2H_5J = \begin{array}{l} C{\left\langle \begin{array}{l} O\cdot C_2H_5 \\ ONa \\ J \end{array}\right.} \\ | \\ CH\cdot C_2H_5 \\ | \\ CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C{\left\langle \begin{array}{l} O\cdot C_2H_5 \\ O \end{array}\right.} \\ | \\ CH\cdot C_2H_5 \\ | \\ CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array} + NaJ.$$

Aehnliche Annahmen, deren gemeinsames Merkmal darin besteht, dass man die Metallatome als nicht an Kohlenstoff, sondern an Sauerstoff (oder event. Stickstoff) gebunden betrachtet, werden zur Erklärung der Metallverbindungen der Nitroäthane, des Acetessigesters (Kap. 39), des Cyanwasserstoffs (Kap. 40) etc. vorgebracht.

Dem gegenüber muss betont werden, dass in Folge der Existenz der Metallverbindungen der Acetylenkohlenwasserstoffe (S. 456, 459—460), deren Molecüle neben Kohlenstoffatomen nur die einwerthigen Wasserstoff- und Metallatome aufweisen und daher die Metallatome nur an

[1] Michael, J. pr. [2] **37**, 496 (1888); **46**, 194 (1892). — Nef, Ann. **266**, 67, 113 (1891); **270**, 330 (1892).

Kohlenstoff gebunden enthalten können, die Möglichkeit der Vertretbarkeit von an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen durch Metallatome unzweifelhaft feststeht.

Es muss aber andererseits zugestanden werden, dass die übliche Erklärung (S. 651), nach welcher in dem Malonsäureester und ähnlichen Verbindungen die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome sauren Charakter durch die Nachbarschaft elektronegativer Gruppen erlangen sollen, keine Rechenschaft darüber giebt, warum z. B. Methylenchlorid CH_2Cl_2 nicht ein dem Malonsäureester analoges Verhalten zeigt.

Von den **Salzen**[1] der Malonsäure sind nur die Alkalisalze leicht löslich. Das Calciumsalz $CaC_3H_2O_4$ — in kaltem Wasser fast unlöslich — krystallisirt über 35° in Schuppen mit 2 Mol. H_2O und wird durch 20—30-stündiges Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 135° wasserfrei. Das Bariumsalz $BaC_3H_2O_4 + 2H_2O$ bildet glänzende Prismen, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser sehr wenig löslich und verliert 1 Mol. H_2O bei 100°.

Derivate der Malonsäure. Malonylchlorid[2] $CH_2(COCl)_2$ wird durch Einwirkung von Thionylchlorid $SOCl_2$ auf Malonsäure erhalten, stellt eine farblose Flüssigkeit dar und siedet unter 27 mm Druck bei 58°. Ein **Anhydrid der Malonsäure** ist nicht bekannt.

Malonsäurediäthylester[3] $CH_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, siedet bei 198° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·061. Die Mononatriumverbindung $CHNa(CO_2H_5)_2$ erhält man in weissen glänzenden Krystallnadeln, wenn man zu dem Ester die äquivalente Menge Natriumäthylat in 10-procentiger alkoholischer Lösung zugiebt und einige Zeit in der Kälte stehen lässt. Versetzt man Malonsäureester mit der concentrirten alkoholischen Lösung von 2 Aeq. Natriumäthylat, so erhält man die Dinatriumverbindung $CNa_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ als breiig gallertartige, rasch veränderliche Masse. Mit Jod in ätherischer Lösung behandelt, liefert die Mononatriumverbindung nach der Gleichung:

$$(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CHNa + 2J = 2NaJ + (CO_2 \cdot C_2H_5)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$$

Aethantetracarbonsäureester, die Dinatriumverbindung den Aethylentetracarbonsäureester $(CO_2 \cdot C_2H_5)_2C : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Erhitzt man die Mononatriumverbindung mit Malonsäureester auf 120—150°, so findet die Synthese eines Benzolderivats statt:

```
  C2H5·O·CO\                                              /CO\
C2H5·O·CO·CHNa  CNaH·CO·O·C2H5          C2H5·O·CO·CNa    CNa·CO·O·C2H5
          |                                       |        |
  C2H5·O·CO      CO·O·C2H5      =3C2H5·OH +      CO       CO
                /                                  \     /
            HCNa                                     CNa
              |                                       |
            CO·O·C2H5                              CO·O·C2H5
                                               Natrium-Phloroglucin-
                                                tricarbonsäureester.
```

[1] Finkelstein, Ann. **133**, 338 (1865). — Haushofer, Jb. **1881**, 699. — Miczynski, Monatsh. **7**, 259 (1886). — Massol, Compt. rend. **108**, 813 (1889).

[2] Béhal u. Auger, Bull. **50**, 631 (1888). — Auger, Ann. ch. [6] **22**, 345 (1891).

[3] Finkelstein, Ann. **133**, 349 (1865). — Conrad, Ann. **204**, 121, 127 (1880). — Hjelt, Ber. **13**, 1949 (1880). — Perkin, Journ. Soc. **45**, 508 (1884). — Bischoff u. Rach, Ber. **17**, 2781 (1884). — Baeyer, Ber. **18**, 3457 (1885). — Lang, Ber. **19**, 2937 (1886). — Michael, J. pr. [2] **35**, 449 (1887); **37**, 478 Anm. (1888). — Franchimont u. Klobbie, Rec. trav. chim. **8**, 283 (1889). — Nef, Ann. **266**, 113 (1891).

Die gleiche Reaction tritt bei der Einwirkung von Zinkalkylen auf den Malonsäureester ein. — Natriummalonsäureester wird durch Wasser sofort zersetzt; Malonsäureester löst sich daher — im Gegensatz zu Acetessigester (vgl. Kap. 39) — in wässrigen Alkalien nicht auf.

Malonitril[1] $CH_2(CN)_2$ (Methylencyanid) — aus Cyanacetamid $CN\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (s. unten) durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd gewinnbar — ist eine weisse, geruchlose, krystallinische Masse, schmilzt bei 29—30°, siedet bei 218—219°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger in Wasser und giebt mit ammoniakalischer Silbernitratlösung einen weissen, beim Erhitzen schwach verpuffenden Niederschlag $CAg_2(CN)_2$.

Cyanessigsäure[2] $CN\cdot CH_2\cdot CO_2H$ — das Zwischenprodukt bei der Darstellung der Malonsäure (s. S. 649—650) — ist ein Halbnitril der Malonsäure. Die freie Säure bildet gut ausgebildete Krystalle, schmilzt bei 68° und zerfällt durch Erhitzen auf etwa 165° in Kohlensäure und Acetonitril. Der Aethylester $CN\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Siedepunkt 207°) liefert eine Natriumverbindung, welche analog dem Natriummalonsäureester mit Halogenalkylen und Säurechloriden reagirt, und kann durch Einwirkung von Ammoniak in Cyanacetamid $CN\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ (Schmelzpunkt 118°) übergeführt werden.

Malonamid[3] $CH_2(CO\cdot NH_2)_2$ bildet silberglänzende Nadeln, schmilzt bei 168 bis 170°, löst sich in 12 Th. Wasser von 8° und ist in absolutem Alkohol und Aether unlöslich.

Die **Homologen der Malonsäure** können, wie die Malonsäure selbst aus Essigsäure, so aus den höheren Fettsäuren gewonnen werden; bei der Halogenirung der Fettsäuren unter bestimmten Bedingungen — am bequemsten lässt sich die Bromirung ausführen — tritt das Halogenatom stets an das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom (vgl. Kap. 28); wenn man demnach das durch directe Bromirung erhaltene Bromderivat einer Fettsäure mit Cyankalium umsetzt und die cyanirte Säure verseift, so erhält man eine homologe Malonsäure[4], z. B.:

$$\begin{array}{c} C_3H_7 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_3H_7 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHBr \\ | \\ CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_3H_7 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH{-}CN \\ | \\ CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_3H_7 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH{-}CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{array}.$$

[1] Henry, Compt. rend. **102**, 1394 (1886).

[2] Kolbe, Ann. **131**, 348 (1864). — H. Müller, ebenda, 350. — Finkelstein, Ann. **133**, 339 (1865). — Meves, Ann. **143**, 201 (1867). — Wheeler, Ztschr. Chem. **1867**, 69. — Moore, Ber. **4**, 520 (1871). — van't Hoff, Ber. **7**, 1382, 1571 (1874). Jb. **1875**, 528. — Mulder, Bull. **29**, 533 (1878). — Henry, Compt. rend. **102**, 770, 1395 (1886); **104**, 1618 (1887). — Haller, Compt. rend. **104**, 1626 (1887); **106**, 1083, 1171 (1888). — Cramer, Ber. **24**, 1207 (1891). — Modeen, ebenda, 3437. — Muller, Compt. rend. **112**, 1372 (1891).

[3] Osterland, Ber. **7**, 1287 (1874). — van't Hoff, Jb. **1875**, 528. — M. Freund, Ber. **17**, 133 (1884). — Bischoff u. Rach, ebenda, 2795. — Franchimont, Rec. trav. chim. **4**, 199 (1885). — Henry, Compt. rend. **100**, 944 (1885).

[4] Vgl. Byk, J. pr. [2] **1**, 19 (1870). — Wislicenus u. Urech, Ann. **165**, 93 (1872). — Markownikow, Ann. **182**, 329, 336 (1876). — Hell u. Lumpp, Ber. **17**, 2217 (1884). — Hell u. Schüle, Ber. **18**, 624 (1885). — Franchimont u. Klobbie, Rec. trav. chim. **8**, 285 (1888).

Viel häufiger aber geht man behufs Gewinnung der Homologen von der Malonsäure selbst aus und benutzt die S. 651—652 besprochene Reactionsfähigkeit der Natriumderivate ihres Aethylesters. Für derartige Synthesen[1] ist es nicht nothwendig, diese Natriumderivate zu isoliren. Man versetzt den Malonsäureester mit einer 10procentigen alkoholischen Lösung von 1 bezw. 2 Aequiv. Natriumäthylat, je nachdem man mono- oder dialkylsubstituirte Malonsäureester darstellen will, giebt die äquivalente Menge des Halogenalkyls zu und erwärmt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler bis zum Aufhören der alkalischen Reaction; dann wird der Alkohol verjagt, der Rückstand mit Wasser versetzt, der alkylirte Malonsäureester mit Aether aufgenommen und durch Destillation gereinigt. Will man zwei verschiedene Alkylradicale einführen, so stellt man zunächst einen einfach alkylirten Malonsäureester dar und unterwirft ihn wieder der Behandlung mit 1 Aeq. Natriumäthylat und 1 Aeq. Halogenalkyl, z. B.:

$$\begin{matrix} CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH\cdot CH_3 \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CNa\cdot CH_3 \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ C\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} .$$

Aus den Estern gewinnt man die freien Säuren durch Verseifung mit Alkalien und reinigt sie zweckmässig durch Vermittelung ihrer schwer löslichen Calciumsalze.

Die Homologen der Malonsäure sind fest, krystallinisch und mit Ausnahme der sehr hochmolecularen Glieder in Wasser leicht löslich. Sie zerfallen zwischen 160 und 180° — zuweilen schon bei erheblich niedrigeren Temperaturen — in Kohlensäure und die entsprechende Fettsäure (vgl. S. 651), z. B.:

$$C_3H_7\cdot CH(CO_2H)_2 = CO_2 + C_3H_7\cdot CH_2\cdot CO_2H .$$

Die monoalkylirten Malonsäuren werden von concentrirter Salpetersäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abgabe von 2 Mol. Kohlensäure zersetzt, während die dialkylirten Malonsäuren mit Salpetersäure nicht Kohlensäure entwickeln[2].

Die folgende Tabelle Nr. 35 enthält eine Zusammenstellung der homologen Malonsäuren, die hauptsächlich als Zwischenglieder bei der Synthese von Fettsäuren Interesse gefunden haben. Die **Methylmalonsäure** $CH_3\cdot CH(CO_2H)_2$ wird wegen ihrer Isomerie mit der Bernsteinsäure gewöhnlich **Isobernsteinsäure** genannt.

Citate zu der Tabelle Nr. 35 auf S. 656: [1] KRAFFT, Ber. **17**, 1630 (1884). — [2] MICZYNSKI, Monatsh. **7**, 269 (1886). — [3] H. MÜLLER, Ann. **131**, 352 (1864). — [4] RICHTER, Ztschr. Chem. **1868**, 452. — [5] BYK, J. pr. [2] **1**, 19 (1870). — [6] KRESTOWNIKOW, Ber. **10**, 409 (1877). — [7] ZÜBLIN, Ber. **12**, 1112 (1879). — [8] CONRAD u. BISCHOFF,

[1] CONRAD, Ann. **204**, 130 (1880).

[2] FRANCHIMONT, Rec. trav. chim. **4**, 393 (1885); **5**, 281 (1886).

Tabelle Nr. 35.

Name der Säure	Formel der Säure	Siedepunkt des Diäthylesters	Spec. Gew. des Diäthylesters	Schmelzpunkt der Säure
Methylmalonsäure[2—11.37] . . .	$CH_3 \cdot CH(CO_2H)_2$	199°	1·021(15°)	120—150°
Aethylmalonsäure[9.10.12—18.34.35]	$C_2H_5 \cdot CH(CO_2H)_2$	210°	1·012(15°)	111·5°
Dimethylmalonsäure[9.10.14.19.32]	$(CH_3)_2C(CO_2H)_2$	196°	1·002(15°)	185—186°
Propylmalonsäure[9.10.20.21.34.36]	$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$	219—222°	0·993(15°)	96°
Isopropylmalonsäure[8.9.10.34] . .	$(CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H)_2$	213—214°	0·993(15°)	87°
Methyläthylmalonsäure[8] . . .	$(CH_3)(C_2H_5)C(CO_2H)_2$	207—208°	0·994(15°)	118°
Butylmalonsäure[22]	$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$	—	—	101·5°
Sec.-Butylmalonsäure[23]	$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH(CO_2H)_2$	233—234°	0·988(15°)	76°
Isobutylmalonsäure[24.25.34] . . .	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$	225°	0·983(17°)	107°
Diäthylmalonsäure[9.10.15.16.25.26]	$(C_2H_5)_2C(CO_2H)_2$	230°	0·992(15°)	125°
Methylpropylmalonsäure[36] . .	$(CH_3)(C_2H_5 \cdot CH_2)C(CO_2H)_2$	220—223°	—	106—107°
Methylisopropylmalonsäure[10.27]	$\left(\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH\right)(CH_3)C(CO_2H)_2$	221°	0·990(15°)	124°
Pentylmalonsäure[28]	$(C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)CH(CO_2H)_2$	—	—	82°
Isoamylmalonsäure[10.29]	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$	240—242°	—	93°
Sec. Hexylmalonsäure[30]	$\begin{matrix} C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH(CO_2H)_2$	251°	—	84—86°
Dipropylmalonsäure[21]	$(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$	248—250°	—	158°
—	—	—	—	—
Cetylmalonsäure[1.31.33]	$CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot CH(CO_2H)_2$	—	—	121·5—122°
Dioctylmalonsäure[8]	$\begin{matrix} CH_3 \cdot (CH_2)_7 \\ CH_3 \cdot (CH_2)_7 \end{matrix} \rangle C(CO_2H)_2$	338—340°	0·896(18°)	75°
—	—	—	—	—
Dicetylmalonsäure[31]	$\begin{matrix} CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \\ CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \end{matrix} \rangle C(CO_2H)_2$	—	—	86—87°

Ann. **204**, 143, 162 (1880). — [9] Perkin, Journ. Soc. **45**, 510 (1884). — [10] Franchimont, Rec. trav. chim. **4**, 203, 393 (1885); **5**, 281 (1886). — [11] Franchimont u. Klobbie, ebenda, **8**, 285 (1889). — [12] Wislicenus u. Urech, Ann. **165**, 93 (1872). — [13] Tupolew, Ann. **171**, 243 (1873). — [14] Markownikow, Ann. **182**, 329, 336 (1876). — [15] Conrad, Ann. **204**, 134, 138 (1880). — [16] Daimler, Ber. **20**, 203 (1887). Ann. **249**, 173 (1888). — [17] Bischoff u. Hausdörfer, Ann. **239**, 119 (1887). — [18] Freund u. Goldsmith, Ber. **21**, 1245 (1888). — [19] Thorne, Journ. Soc. **39**, 543 (1881). Ber. **14**, 1644 (1881). — [20] Tate, Dissertation (Würzburg 1879), vgl. Ber. **18**, 852 (1885). — [21] Fürth, Monatsh. **9**, 308 (1888). — [22] Hell u. Lumpp, Ber. **17**, 2219 (1884). — [23] v. Romburgh, Rec.

trav. chim. **6**, 150 (1887). — [24] HJELT, Jb. **1882**, 875. — [25] GUTHZEIT, Ann. **209**, 235 236 (1881). — [26] SHUKOWSKI, Ber. **21c**, 57 (1888). — [27] v. ROMBURGH, Rec. trav. chim. **5**, 234 (1886). — [28] HELL u. SCHÜLE, Ber. **18**, 624 (1885). — [29] PAAL u. HOFFMANN, Ber. **23**, 1496 (1890). — [30] LUNDAHL, Ber. **16**, 789 (1883). — [31] GUTHZEIT, Ann. **206**, 357 (1880). — [32] PINNER, Ber. **15**, 581 (1882). — [33] HELL u. SADOMSKY, Ber. **24**, 2780 (1891). — [34] HENRY, Ber. **24c**, 73 (1891). — [35] AUGER, Ann. ch. [6] **22**, 350 (1891). — [36] STIASSNY, Monatsh. **12**, 591 (1891). — [37] LASSAR-COHN, Ann. **251**, 349 (1889).

Ueber die Dissociationsconstanten K der Malonsäurehomologen vgl.: BETHMANN, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 402 (1890). — WALDEN, ebenda, **8**, 448 (1891). — WALKER, Journ. Soc. **61**, 711—718 (1892).

III. Bernsteinsäure und ihre Homologen.

Bernsteinsäure $C_4H_6O_4 = CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ($\omega\omega'$-Aethandicarbonsäure) ist schon im 16. Jahrhundert bekannt gewesen; als Säure wurde sie von LEMERY (1675) erkannt. Ihren Namen hat die Säure von ihrem Vorkommen im Bernstein; aber auch sonst ist sie in der Natur verbreitet; sie findet sich in fossilen Hölzern, in Braunkohlen[1], in vielen Pflanzen[2] — namentlich in unreifen Früchten[3] in Form eines Glykosids, der Glykobernsteinsäure.

Von ihren künstlichen Bildungsweisen seien zunächst diejenigen erwähnt, welche von besonderer Wichtigkeit für die Beurtheilung ihrer Constitution sind. Aus Aethylenbromid erhält man Bernsteinsäure durch Vermittelung des Aethylencyanids[4]:

$$\begin{array}{c} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 \cdot CN \\ | \\ CH_2 \cdot CN \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2-CO_2H \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{array}$$

— also durch eine Synthese, welche durchaus dem Aufbau der einbasischen Fettsäuren aus Halogenalkylen (vgl. S. 291—292) entspricht (anomale Bildung aus Aethylidenchlorid vgl. S. 658). — Lässt man auf Natriummalonsäureester Chloressigester $CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ einwirken, so erhält man den Ester einer dreibasischen Säure, welche beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung Bernsteinsäure liefert[5]:

$$\begin{array}{l} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CO_2H \\ | \\ CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \\ \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H. \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

[1] Vgl. REICH, Jb. **1847/48**, 499.

[2] Vgl. KÖHNKE, Berz. Jb. **25**, 443 (1846). — WALZ, Jb. **1860**, 263. — GOLDSCHMIEDT, Monatsh. **3**, 136 (1882). — HILGER u. GROSS, Jb. **1886**, 1816. — LÖW u. BOKORNY, J. pr. [2] **36**, 274 (1887). — v. LIPPMANN, Ber. **24**, 3302 (1891).

[3] BRUNNER u. BRANDENBURG, Ber. **9**, 982 (1876). — BRUNNER u. CHUARD Ber. **19**, 595 (1886).

[4] SIMPSON, Ann. **118**, 375 (1861).

[5] BISCHOFF, Ber. **13**, 2161 (1880). — Vgl. auch WISLICENUS u. NOELDEKE, Ann. **149**, 224 (1868).

— Aus Bromessigsäure bildet sich beim Erhitzen mit Silberstaub Bernsteinsäure in geringer Menge[1]:

$$2\,CH_2Br\cdot CO_2H + Ag_2 = 2\,AgBr + CO_2H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H\,.$$

Infolge einer Umlagerung bildet sich Bernsteinsäure auch aus Aethylidenchlorid $CH_3\cdot CHCl_2$ durch Erhitzen mit Cyankalium und darauffolgende Verseifung[2]. — Die Elektrosynthese der Bernsteinsäure aus Malonsäure vgl. S. 638.

Wichtige Bildungsweisen der Bernsteinsäure gründen sich ferner auf ihre Beziehungen zu zwei anderen Pflanzensäuren, die als Hydroxylsubstitutionsprodukte der Bernsteinsäure aufzufassen sind, — Aepfelsäure und Weinsäure:

$CH_2\cdot CO_2H$ | $CH_2\cdot CO_2H$	$CH(OH)\cdot CO_2H$ | $CH_2\cdot CO_2H$	$CH(OH)\cdot CO_2H$ | $CH(OH)\cdot CO_2H$.
Bernsteinsäure	Aepfelsäure	Weinsäure

Diesen Beziehungen entsprechend erhält man Bernsteinsäure aus Aepfelsäure und Weinsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff[3]. Die beiden Säuren liefern ferner Bernsteinsäure — unter gewissen Bedingungen in reichlicher Menge — bei der Zersetzung, die sie bezw. ihre Salze bei der Gährung durch Bacterien erleiden[4]. Auch durch Spaltpilzgährung anderer Substanzen[5], ferner durch Fleischfäulniss[6] entsteht Bernsteinsäure. Zu erinnern ist hier auch an die regelmässige Bildung von Bernsteinsäure bei der alkoholischen Gährung von Zucker[7] (vgl. S. 173).

Sehr häufig erhält man Bernsteinsäure bei der Oxydation von hochmolecularen Fettkörpern — wie Stearinsäure, Walrath — mit Salpetersäure[8].

Zur Darstellung der Bernsteinsäure[9] benutzt man zweckmässig ihre reichliche Bildung durch Gährung einer Lösung von weinsaurem Ammon. Bernsteinsäure für medicinische Zwecke muss durch Destillation von Bernstein bereitet werden, da ihre arzneiliche Wirkung gerade von einer Beimengung des bei der Bernsteindestillation gleichfalls übergehenden Bernsteinöls herrührt, während chemisch reine Bernsteinsäure nicht die gewünschte Wirkung zeigt.

Bernsteinsäure krystallisirt in Säulen oder Tafeln, schmilzt[10] bei

[1] STEINER, Ber. **7**, 184 (1874).

[2] ERLENMEYER u. MÜHLHÄUSER, Ztschr. Chem. **1867**, 593. — SIMPSON, Compt. rend. **65**, 351 (1867).

[3] SCHMITT, Ann. **114**, 106 (1860). — DESSAIGNES, Ann. **115**, 120 (1860).

[4] DESSAIGNES, Ann. **70**, 102 (1849). Jb. **1850**, 375. — LIEBIG, Ann. **70**, 104, 363 (1839). — KOHL, Jb. **1855**, 466. — KÖNIG, Ber. **14**, 211 (1881).

[5] FITZ, Ber. **10**, 281 (1877); **16**, 845 (1882).

[6] E. u. H. SALKOWSKI, Ber. **12**, 650 (1879). — EKUNINA, J. pr. [2] **21**, 482 (1880).

[7] SCHMIDT, Jb. **1847/48**, 466 Anm. — PASTEUR, Ann. **105**, 264 (1858). — CLAUDON u. MORIN, Compt. rend. **104**, 1109 (1887).

[8] Vgl. BROMEIS, Ann. **35**, 90 (1840); **37**, 292 (1841). — STHAMER, Ann. **43**, 346 (1842). — RADCLIFF, ebenda, 349. — ROLANDS, ebenda, 356. — ARPPE, Ann. **95**, 242 (1855). Jb. **1864**, 377.

[9] KÖNIG, Ber. **15**, 172 (1882). [10] REISSERT, Ber. **23**, 2244 (1890).

182°; unter vermindertem Druck lässt sie sich unterhalb des Schmelzpunkts unverändert sublimiren[1], während sie bei stärkerem Erhitzen Wasser abspaltet; gegen 235° geräth die Säure ins Sieden[2], indem sie grösstentheils in ihr Anhydrid (S. 660) übergeht. 100 Th. Wasser lösen[3] bei 20°: 6·9 Th., bei 50°: 24·4 Th. Bernsteinsäure, 100 Th. Alkohol bei 15°: 7·51 Th., 100 Th. Aether: 1·26 Th.

An dem chemischen Verhalten der Bernsteinsäure ist vor Allem das Bestreben zur Bildung des inneren Anhydrids:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CO\cdot OH \\ | \\ CH_2\cdot CO\cdot OH \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array}\!\!\!>O$$

interessant; das Anhydrid entsteht, wie eben erwähnt, schon durch Erhitzen der Säure für sich.

Bernsteinsaure Salze[3,4] (**Succinate**). Das neutrale Kaliumsalz: $C_4K_2H_4O_4 + 3H_2O$ bildet zerfliessliche, rhombische Krystalle und wird bei 150° wasserfrei. — Das Calciumsalz $C_4CaH_4O_4 + 3H_2O$ ist in Wasser schwer löslich und zeigt ein Löslichkeitsmaximum bei 24° (1·29 Th. in 100 Th. Wasser); bei 200° verliert es sein Krystallwasser; durch trockene Destillation[5] giebt es ein Gemenge von Ketonen, Phenolen und Kohlenwasserstoffen. — Die Fällung des basischen Ferrisalzes wird in der analytischen Chemie zur Trennung des Eisenoxyds von Zink, Mangan, Nickel und Kobalt benutzt.

Derivate der Bernsteinsäure. Das in den Derivaten der Säure sich wiederfindende zweiwerthige Radical:

$$\begin{array}{l} CH_2-CO- \\ | \\ CH_2-CO- \end{array}$$

wird „Succinyl" genannt.

Succinylchlorid[6] $COCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl$ wird aus dem Bernsteinsäureanhydrid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid gewonnen; es ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, besitzt das spec. Gew. 1·39, erstarrt in der Kälte — in reinem Zustand vielleicht schon bei Zimmertemperatur — krystallinisch und siedet bei 190°. Aus einigen Beobachtungen über das Verhalten des gewöhnlichen Succinylchlorids kann man den Schluss ziehen, dass es der Hauptmenge nach aus einem isomeren Chlorid $\begin{array}{l} CH_2\cdot CCl_2 \\ | \\ CH_2\cdot CO \end{array}\!\!\!>O$ besteht (vgl. Phtalylchlorid, Bd. II).

---

[1] Krafft u. Noerdlinger, Ber. **22**, 816 (1889).

[2] d'Arcet, Ann. ch. [2] **58**, 284 (1835).

[3] Carius, Ann. **142**, 146 (1867). — Bourgoin, Ann. ch. [5] **1**, 569 (1874). Bull. **29**, 243 (1878). — Miczinsky, Monatsh. **7**, 262 (1886).

[4] Döpping, Ann. **47**, 253 (1843). — Fehling, Ann. **49**, 154 (1844). — Salzer, Ber. **16**, 3025 (1883).

[5] Funaro, Ber. **14**, 2240 (1881).

[6] Gerhardt u. Chiozza, Ann. **87**, 293 (1853). — Möller, J. pr. [2] **22**, 208 (1880). — Kauder, J. pr. [2] **28**, 191 (1883); **31**, 2 (1885). — Auger, Bull. **49**, 345 (1888). Ann. ch. [6] **22**, 310 (1891). — Emery, Ber. **22**, 3184 (1889).

Bernsteinsäureanhydrid[1] $\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ | \\ CH_2\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$ wird zweckmässig durch Digestion von 100 Th. Bernsteinsäure mit 65 Th. Phosphoroxychlorid unter Rückfluss bei 100—120° und darauffolgende Destillation gewonnen — mehrmalige Destillation der Säure für sich liefert nur bei Anwendung kleiner Mengen und sehr rascher Destillation reines Anhydrid. Es krystallisirt im rhombischen System, schmilzt bei 116·5° und siedet bei 261°. In Wasser löst es sich unter Bildung von Bernsteinsäurehydrat[2], doch ist es nicht gerade wasserbegierig, vielmehr an der Luft haltbar; in Aether löst es sich nur wenig auf; Chloroform eignet sich besonders als Krystallisationsmittel für das Anhydrid. Wird es längere Zeit in gelindem Sieden erhalten, so geht es theilweise unter Abspaltung von Kohlensäure in das Dilacton der Acetondiessigsäure (vgl. Kap. 39) über:

$$2\begin{matrix} CO\text{———}O \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CO \end{matrix} - CO_2 = \begin{matrix} CO\text{——}O \quad O\text{——}CO \\ | \qquad\quad \diagdown\diagup \qquad | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}.$$

Thiobernsteinsäureanhydrid[3] $\begin{matrix} CH_2\cdot CS \\ | \\ CH_2\cdot CO \end{matrix}\!\!>\!O$ kann durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Bernsteinsäure erhalten werden, bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 31°, siedet bei 225° und wird durch Erwärmen mit Wasser in Schwefelwasserstoff und Bernsteinsäure zersetzt.

Bernsteinsäuredimethylester[4,5] $C_4H_4O_4(CH_3)_2$ schmilzt bei +19°, siedet bei 195° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·126. — Der **Diäthylester**[4,6] $C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$ ist flüssig, siedet bei 216·5° und zeigt bei 15° das spec. Gew. 1·046.

Bernsteinsäurenitril[7] oder Aethylencyanid $CN\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$ — durch Einwirkung von Cyankalium auf Aethylenbromid in alkoholischer Lösung und darauffolgende Vacuum-Destillation leicht gewinnbar — bildet eine farblose, bald krystallinische, bald amorphe Masse, schmilzt bei 51—52°, siedet unter gewöhnlichem Druck bei 265—267°, unter 10 mm Druck bei 147° und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether sehr wenig löslich.

---

[1] D'ARCET, Ann. ch. [2] **58**, 288 (1835). — KRAUT, Ann. **137**, 254 (1866). — MÖLLER, J. pr. [2] **22**, 193 (1880). — BODEWIG, Ber. **14**, 2788 (1881). — BURCKER, Ann. ch. [5] **26**, 435 Anm. (1882). — ANSCHÜTZ, Ann. **226**, 6, 8, 12, 16 (1884). — VOLHARD, Ann. **242**, 148 (1887); **253**, 206 (1889). — KRAFFT u. NOERDLINGER, Ber. **21**, 816 (1889).

[2] Vgl. WALDEN, Ztschr. f. physik. Chem. **8**, 454 (1891).

[3] WESELSKY, Ber. **2**, 521 (1869). — AUGER, Ann. ch. [6] **22**, 329 (1891).

[4] FEHLING, Ann. **49**, 186, 195 (1844). — PERKIN, Journ. Soc. **45**, 515 (1884). — WEGER, Ann. **221**, 88 (1883). [5] EMERY, Ber. **22**, 3185 (1889).

[6] D'ARCET, Ann. ch. [2] **58**, 291 (1835). — KOPP, Ann. **95**, 327 (1855). — EGHIS, Ber. **6**, 1178 (1873). — CRUM-BROWN u. WALKER, Ann. **261**, 115 (1890).

[7] SIMPSON, Ann. **118**, 374 (1861); **121**, 154 (1861). — MOORE, Ber. **4**, 520 (1871). — NEVOLE u. TSCHERNIAK, Bull. **30**, 101 (1878). — PINNER, Ber. **16**, 360 (1883). — HENRY, Compt. rend. **100**, 744 (1885). — FAUCONNIER, Bull. **50**, 214 (1888). — SEMBRITZKY, Ber. **22**, 2958 (1889). — GARNY, Ber. **24**, 3426 (1891). — BILTZ, Ber. **25**, 2542 (1892).

Succinamid[1] $NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ — aus Bernsteinsäureester und wässrigem Ammoniak oder aus Succinimid und alkoholischem Ammoniak — krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadeln, schmilzt bei 242—243°, löst sich in 160 Th. Wasser von 9°, in 9 Th. Wasser von 100°, ist in absolutem Alkohol und Aether fast unlöslich und zerfällt bei höherer Temperatur in Ammoniak und Succinimid.

Ein isomeres unsymmetrisches Succinamid[2] $\begin{array}{l} CH_2 \cdot C(NH_2)_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{array} \!\!> O$ entsteht bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf wässriges Ammoniak.

Succinaminsäure[3] $OH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ krystallisirt aus Aceton in schönen weissen Nadeln, schmilzt bei 156—157°, ist in Wasser ziemlich leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich, wird durch Erhitzen für sich bei 200° glatt in Wasser und Succinimid zersetzt, durch mehrstündiges Kochen mit Wasser vollständig in saures bernsteinsaures Ammoniak übergeführt. Ihr Bariumsalz (in Wasser sehr leicht löslich) wird durch gelindes Erwärmen von Succinimid mit Barythydrat in wässriger Lösung erhalten, daraus die freie Säure durch Zersetzung mit Schwefelsäure abgeschieden.

Succinimid[4] $C_4H_5NO_2$ wird durch Destillation von bernsteinsaurem Ammoniak gewonnen; man könnte nach dieser Bildungsweise zwischen den beiden Formeln:

$$\underset{\text{Cyanpropionsäure}}{\begin{array}{l} CH_2 \cdot CN \\ | \\ CH_2 \cdot CO \cdot OH \end{array}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Succinimid}}{\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array} \!\!> NH}$$

schwanken; da erstens die Nitrilbildung in der Regel nicht so leicht erfolgt, da ferner die Aminsalze der Bernsteinsäure sich dem Ammoniumsalz analog verhalten, z. B. das Aethylaminsalz ein Aethylsuccinimid liefert, was mit der ersten Formel nicht vereinbar ist, so kann die Imidformel als wohlbegründet angesehen werden; die Formel $\begin{array}{l} CH_2 \cdot C{=}NH \\ | \qquad\;\; > O \\ CH_2-CO \end{array}$ ist wegen der Ueberführbarkeit des Succinimids in Pyrrolidin $\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array} \!\!> NH$ durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung zu verwerfen.

---

[1] Fehling, Ann. **49**, 196 (1844). — Menschutkin, Ann. **162**, 181 (1872). — Henry, Compt. rend. **100**, 943 (1885). — Franchimont, Rec. trav. chim. **4**, 201 (1885).

[2] Auger, Ann. ch. [6] **22**, 326 (1891).

[3] Teuchert, Ann. **134**, 136 (1865). — Menschutkin, Ann. **162**, 175, 179 (1872). — Landsberg, Ann. **215**, 200 (1882). — L. Wolff, Ann. **260**, 114 (1890). — Serda u. Wiedemann, Ber. **23**, 3284 (1890).

[4] Fehling, Ann. **49**, 198 (1844). — Dessaignes, Ann. **82**, 234 (1852). — Erlenmeyer, Ztschr. Chem. **1869**, 174. — Bunge, Ann. Suppl. **7**, 118 (1870). — Menschutkin, Ann. **162**, 166, 168 (1872); **182**, 90 (1876). — Bell, Ber. **13**, 877 (1880). — Bernthsen, ebenda, 1047. — Landsberg, Ann. **215**, 200 (1882). — Ciamician u. Silber, Ber. **17**, 556 (1884). — Rubzow, Ber. **18c**, 609 (1885). — G. Bender, Ber. **19**, 2273 (1886). — Ladenburg, Ber. **20**, 2215 (1887). — Bredt u. Boeddinghaus, Ann. **251**, 316 (1889). — Hoogenwerff u. van Dorp, Rec. trav. chim. **10**, 4 (1891). — Comstock u. Wheeler, Ber. **25c**, 282 (1892). — Seliwanoff, Ber. **25**, 3618 (1892).

Das Succinimid krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser; wasserfreies Succinimid schmilzt bei 125—126°; es siedet bei 287—288°, löst sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

Succinimid besitzt in höherem Grade, als die Amide (vgl. S. 370), die Fähigkeit zur Bildung von Metallverbindungen, wie Succinimidkalium $C_4H_4O_2NK$, Silbersuccinimid $C_4H_4O_2NAg$ etc. Die Metallverbindungen scheinen zum Theil der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot C\begin{cases} OMe \\ \; \end{cases} \\ \; \qquad\qquad\quad \rangle N \\ CH_2\cdot CO \end{array}$$

(vgl. S. 374), zum Theil der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CO \\ \;| \qquad\qquad \rangle N\cdot Me \\ CH_2\cdot CO \end{array}$$

zu entsprechen (vgl. Phtalimid, Bd. II); wenigstens ist als Reactionsprodukt von Jodäthyl auf Natriumsuccinimid ziemlich sicher ein Aethylsuccinimid nachgewiesen, welchem die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CO \\ \;| \qquad\qquad \rangle N\cdot C_2H_5 \\ CH_2\cdot CO \end{array}$$

beizulegen ist, da sich aus demselben Aethylamin abspalten lässt; andererseits entstehen durch Einwirkung von Alkylhalogenen auf Silbersuccinimid alkylirte Succinimide, welche sich schon an feuchter Luft in Succinimid und Alkohole umsetzen und daher vermuthlich die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot C\begin{cases} OR \\ \; \end{cases} \\ \;| \qquad\qquad\quad \rangle N \\ CH_2\cdot CO \end{array}$$

besitzen. Durch Einwirkung von Jod auf Silbersuccinimid erhält man Jodsuccinimid $C_4H_4O_2NJ$ — farblose harte Krystalle, die sich schon bei 100° zu zersetzen beginnen, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. — Ueber eine eigenthümliche Bildung von Methylsuccinimid $C_4H_4O_2{:}N\cdot CH_3$ aus Lävulinsäure vgl. Kap. 39.

Salzsaures Succinamidin[1]

$$\begin{array}{l} CH_2—C\begin{cases} NH \\ NH_2 \end{cases} \\ \;| \qquad\qquad\qquad \cdot 2HCl \\ CH_2—C\begin{cases} NH_2 \\ NH \end{cases} \end{array}$$

wird schon beim Umkrystallisiren aus Wasser in Salmiak und salzsaures Succinimidin

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot C\begin{cases} NH \\ \; \end{cases} \\ \;| \qquad\qquad \rangle NH.HCl \\ CH_2\cdot C\begin{cases} \; \\ NH \end{cases} \end{array}$$

— lange, farblose, in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr wenig lösliche Blätter — zersetzt.

[1] Pinner, Ber. **16**, 362, 1657 (1883); **23**, 2931 (1890). — Lossen u. Grabowsky, Ann. **265**, 168 (1891).

Homologe der Bernsteinsäure. Da in dem Molecül der Bernsteinsäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ vier Wasserstoffatome an Kohlenstoff gebunden sind, so hat man unter den Homologen einfach, zweifach, dreifach und vierfach alkylirte Bernsteinsäuren zu unterscheiden. Während für die mono-, tri- und tetraalkylirten Säuren die Structurtheorie nur je eine Formel möglich erscheinen lässt, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH-CO_2H \\ \quad\;| \\ \quad CH_2-CO_2H \end{array} \qquad \begin{array}{l} (CH_3)_2C-CO_2H \\ \qquad\;| \\ (CH_3)CH-CO_2H \end{array} \qquad \begin{array}{l} (CH_3)_2C-CO_2H \\ \qquad\;| \\ (CH_3)_2C-CO_2H \end{array},$$

können dialkylirte Bernsteinsäuren in zwei structurisomeren Formen auftreten, die man als symmetrisch und unsymmetrisch constituirte Säuren unterscheidet:

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ CH_3 \cdot CH \cdot CO_2H \\ \text{Symmetr.} \end{array} \qquad \begin{array}{c} (CH_3)_2 \cdot C \cdot CO_2H \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2H \\ \text{Unsymmetr.} \end{array}$$

Dimethylbernsteinsäure.

Für die Gewinnung der Bernsteinsäurehomologen stehen die folgenden Methoden von allgemeinerer Anwendbarkeit zu Gebot, die sämmtlich Modificationen der S. 657—658 angeführten Bildungsweisen der Bernsteinsäure selbst darstellen.

1. Umsetzung von Alkylenbromiden mit Cyankalium und Verseifung der Dicyanide[1], z. B.:

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \cdot CHBr \\ | \\ CH_2Br \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH \cdot CN \\ | \\ CH_2 \cdot CN \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{array}.$$

2. Acetessigester- oder Malonsäureestersynthese unter Anwendung von α-halogensubstituirten Fettsäureestern[2], z. B.:

$$CH_3 \cdot CNa\begin{cases} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{cases} + CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = NaBr + CH_3 \cdot C\begin{cases} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{cases},$$

$$CH_3 \cdot C\begin{cases} CO_2H \\ CH(CH_3) \cdot CO_2H \\ CO_2H \end{cases} - CO_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{array}.$$

Eine Modification dieser Methode[3] besteht in der Einwirkung von α-halogensubstituirten Fettsäureestern auf die α-cyansubstituirten Fettsäureester, die zwischen

[1] Vgl. Markownikow u. Lebedew, Ann. **182**, 327 (1876). — Hell u. Rothberg, Ber. **22**, 1737 (1889). — Krafft u. Grosjean, Ber. **23**, 2354 (1890).

[2] Vgl. z. B. Conrad, Ann. **188**, 226 (1877). — Kressner, Ann. **192**, 135 (1878). — Hardtmuth, ebenda, 142. — Huggenberg, ebenda, 146. — Waltz, Ann. **214**, 58 (1882). — Roser, Ann. **220**, 273 (1883). — Bischoff u. Rach, Ann. **234**, 54 (1886). — Polko, Ann. **242**, 113 (1886). — Barnstein, ebenda, 126. — Schleicher, Ann. **267**, 121 (1892).

[3] Zelinsky, Ber. **21**, 3160 (1888). — Zelinsky u. Bitschichin, ebenda, 3398. — Zelinsky u. Besredka, Ber. **24**, 466 (1891).

der Cyangruppe und der Carboxylgruppe ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom enthalten (vgl. Cyanessigester S. 654), z. B.:

$$CH_3 \cdot C \begin{matrix} CN \\ Na \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} Br \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix} = NaBr + \begin{matrix} CH_3 \cdot C(CN) - CH \cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \quad CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix},$$

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot C(CO_2H) - CH \cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ CO_2H \qquad CO_2H \end{matrix} - CO_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH \quad CH \cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ CO_2H \quad CO_2H \end{matrix}.$$

In Folge dieser Reactionen erhält man alkylirte Cyanbernsteinsäureester, die bei der Verseifung durch Erhitzen mit Salzsäure alkylirte Bernsteinsäure liefern, auch durch unmittelbare Einwirkung von Cyankalium auf die α-Halogenderivate der Fettsäureester neben den normalen Reactionsprodukten — den Cyanfettsäureestern.

3. Einwirkung von fein vertheiltem Silber auf die α-Halogenderivate der Fettsäuren bezw. ihrer Ester[1], z. B.:

$$2(CH_3)_2CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2Ag = \begin{matrix} (CH_3)_2C - CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ (CH_3)_2C - CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix} + 2AgBr.$$

Die beiden letztgenannten Reactionen erleiden häufig Complicationen, welche die Beurtheilung der Constitution der entstehenden Säuren sehr erschweren und darauf beruhen, dass der angewendete halogenhaltige Ester theilweise nicht als solcher in Reaction tritt, sondern erst nachdem er durch Abspaltung von Halogenwasserstoff verändert ist. Bei der Einwirkung von Silber auf α-Bromisobuttersäureester entsteht z. B. nicht nur der nach obiger Gleichung zu erwartende Tetramethylbernsteinsäureester; vielmehr bildet sich daneben — indem ein Theil des α-Bromisobuttersäureester Bromwasserstoff verliert, der dadurch entstandene Methakrylsäureester wieder mit Bromwasserstoff zu β-Bromisobuttersäureester zusammentritt, und Silber nun auf ein Gemisch der beiden isomeren gebromten Ester einwirkt:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = \begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + HBr = \begin{matrix} CH_2Br \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5,$$

$$C_2H_5 \cdot CO_2 - \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CBr + CH_2Br \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2Ag$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad | CH_3$$

$$= 2AgBr + C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ C \\ CH_3 \end{matrix} - CH_2 - \begin{matrix} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix},$$

— der Ester der isomeren Trimethylglutarsäure. Bei der Einwirkung von α-Bromisobuttersäureester auf Natriummethylmalonsäureester in alkoholischer Lösung erhält man nicht den durch Verseifung Trimethylbernsteinsäure liefernden Ester:

$$CH_3 \cdot C \begin{matrix} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ Na \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} BrC(CH_3)_2 \\ | \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix} = NaBr + \begin{matrix} CH_3 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) - C(CH_3)_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \quad CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix},$$

[1] Vgl. Wislicenus, Ber. 2, 720 (1869). — Hell u. Wittekind, Ber. 7, 319 (1874). — Hell u. W. Mayer, Ber. 22, 48 (1889). — Hell u. Rothberg, ebenda, 60.

sondern als Hauptprodukt einen Ester, der bei der Verseifung Dimethylglutarsäure liefert und durch Addition von Methakrylsäureester an Natriummethylmalonsäureester entstanden ist:

$$CH_3\cdot C\begin{cases}CO_2\cdot C_2H_5\\ Na\\ CO_2\cdot C_2H_5\end{cases} + CH_2{=}\underset{\displaystyle CO_2\cdot C_2H_5}{C}{-}CH_3 = CH_3\cdot\overset{\displaystyle CO_2\cdot C_2H_5}{\underset{\displaystyle CO_2\cdot C_2H_5}{C}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CO_2\cdot C_2H_5}{C}Na\cdot CH_3 .$$

Diese früher nicht berücksichtigten, erst in neuester Zeit aufgedeckten Verhältnisse[1] bedingen auch heute noch einige Unsicherheit in der Beurtheilung der Constitution von manchen nach den Reactionen 2. und 3. gewonnenen Säuren.

Das erste Glied in der Reihe der homologen Bernsteinsäuren — die Methylbernsteinsäure $CO_2H\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ — entsteht bei der trockenen Destillation der Weinsäure[2] und wird daher gewöhnlich **Brenzweinsäure** genannt (zuweilen bezeichnet man auch überhaupt die isomeren Dicarbonsäuren $C_5H_8O_4$ als Brenzweinsäuren). Von den übrigen Säuren ist keine speciell bemerkenswerth, dagegen ist die ganze Gruppe als solche in theoretischer Beziehung sehr interessant und daher in letzter Zeit sehr viel bearbeitet worden.

Zunächst ist hervorzuheben, dass alle Säuren gleich der Bernsteinsäure beim Erhitzen innere Anhydride liefern, wie dies bei der gegenseitigen Stellung der beiden Carboxylgruppen zu erwarten ist (vgl. S. 642—643). Aber die Leichtigkeit, mit der die Anhydridbildung eintritt, ist sehr verschieden; es hat sich die eigenthümliche Erscheinung ergeben, dass durch den Eintritt von Alkylgruppen in das Molecül die Anhydridbildung wesentlich erleichtert wird[3]. Während Bernsteinsäure selbst durch mehrfache Destillation noch nicht vollständig in ihr Anhydrid übergeführt wird, genügt z. B. bei der Tetramethylbernsteinsäure einmalige Destillation, und schon beim Destilliren einer wässrigen Lösung, welche gleichzeitig freie Mineralsäure enthält, gehen mit dem Wasserdampf reichliche Mengen des Anhydrids als solches über (ähnliche Beobachtungen in anderen Gruppen vgl. S. 615, ferner Kap. 26 unter Homologen der Maleïnsäure).

Dann hat es sich gezeigt, dass man bei der Synthese der symmetrisch disubstituirten Bernsteinsäuren:

$$\begin{array}{c}R\cdot CH\cdot CO_2H\\ |\\ R\cdot CH\cdot CO_2H\end{array}$$

---

[1] Auwers u. V. Meyer, Ber. **22**, 3005 (1889); **23**, 295 (1890). — Auwers u. Jackson, Ber. **23**, 1599 (1890). — Bischoff, Ber. **22**, 3179 (1889); **23**, 3395 (1890); **24**, 1041 (1891). — Auwers u. Koebner, ebenda, 1923.

[2] Fourcroy u. Vauquelin, Ann. ch. [1] **35**, 16 (1799); **64**, 42 (1807). — Béchamp, Compt. rend. **70**, 1000 (1870).

[3] Auwers u. V. Meyer, Ber. **23**, 101 (1890).

[4] Vgl. Otto u. Rössing, Ber. **20**, 2736 (1887). — Bischoff, Ber. **20**, 2988 (1887). — Bischoff u. Hjelt, Ber. **21**, 2089 (1888). — Zelinsky, Ber. **21**, 3167 (1888). — Zelinsky u. Krapivin, Ber. **22**, 646 (1889). — Bischoff u. Voit, Ber. **23**, 639 (1890). — Bischoff u. Mintz, Ber. **23**, 656 (1890).

stets zwei isomere Säuren erhält[4], die wechselseitig in einander übergeführt werden können, sich chemisch durchaus gleichartig verhalten und daher als räumlich isomere Verbindungen aufgefasst werden. Sie unterscheiden sich von einander namentlich durch Löslichkeit und Schmelzpunkt; man bezeichnet nach BISCHOFF die hochschmelzende, schwer lösliche Säure als Para-Modification, die niedrig schmelzende leichtlösliche als Anti-Modification (bei ungleichen Radicalen Meso-Modification). Die Verhältnisse sind am eingehendsten für die beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren untersucht, die auch in zwei isomeren Anhydriden existiren. Man gewinnt die Anhydride am besten aus den entsprechenden Säuren durch Behandlung mit Acetylchlorid; so dargestellt liefert jedes Anhydrid durch Einwirkung von Wasser wieder die Säure zurück, aus der es entstanden ist. Dagegen erhält man durch längeres Erhitzen der Parasäure ein nicht ganz einheitliches Anhydrid, welches durch Hydratation der Hauptmenge nach die Antisäure liefert; auf diesem Wege also kann die Parasäure in die Antisäure verwandelt werden, während umgekehrt die Antisäure durch längeres Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 180—190° in Parasäure übergeführt wird.

Eine durchaus befriedigende Erklärung dieser Isomerien, die wohl zweifellos — namentlich in Anbetracht des leichten Uebergangs der Isomeren in einander — auf räumliche Verhältnisse zurückzuführen sind, ist bisher noch nicht gefunden. Die Theorie von VAN'T HOFF und LE BEL lässt allerdings für Verbindungen mit zwei direct an einander haftenden, gleichartig asymmetrischen Kohlenstoffatomen — und solche liegen ja in den symmetrisch dialkylirten Bernsteinsäuren vor — derartige Isomerieerscheinungen erwarten.

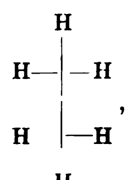
Da nun die Consequenzen der Theorie in dem eben präcisirten Fall für die Erklärung einer erheblichen Zahl von Isomerieerscheinungen in den verschiedensten Verbindungsgruppen von grosser Wichtigkeit sind, mögen sie an dieser Stelle, wo wir zuerst einem derartigen Beispiel begegnen, zunächst allgemein entwickelt werden[1].

---

[1] Für das Verständniss der stereochemischen Entwickelungen, die Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen betreffen, ist die Benutzung von **Modellen** unerlässlich. Es mag daher hier mit einigen Worten auf die im Handel befindlichen Arten von Atommodellen hingewiesen werden.

Seit längerer Zeit bedient man sich in den Vorlesungen der KEKULÉ'schen Modelle: die Kohlenstoffatome sind durch Holzkugeln dargestellt, in welche an vier die Ecken eines regulären Tetraëders bildenden Punkten Metallstäbe (als Verlängerung des Radius) fest eingelassen sind; diese Stäbe bedeuten die Valenzen; indem man mehrere Modelle durch Vermittelung dieser Stäbe mit einander verknüpft und an die nicht zur Kohlenstoffbindung verbrauchten Valenzen die Modelle andersartiger Atome bezw. Radicale anfügt, kann man die Configuration complicirterer Molecüle gut veranschaulichen. Auf Verlassung von v. BAEYER werden besonders construirte Verbindungsstückchen — Schrauben mit Gelenken — beigegeben, mit deren Hülfe auch Molecüle mit mehrfachen Bindungen oder mit ringförmiger Anordnung ohne Schwierigkeit dargestellt werden können. Diese Modelle genügen für Vorlesungs-

Zuvörderst möge hier eine einfache graphische Darstellungsweise der Raumformeln erklärt werden, die sich in der Folge mehrfach von Nutzen erweisen wird. Man construire sich am Modell das Molecül des Aethans $CH_3 \cdot CH_3$, drehe die beiden Kohlenstoffatome um die sie verbindende Axe so weit, dass immer je ein an das obere C-Atom gebundenes H-Atom vertical über einem am unteren C-Atom haftenden H-Atom steht, halte dies Modell so vor sich hin, dass je ein Wasserstoffatompaar links, eines rechts und eines hinter dem vertical gehaltenen Kohlenstoffatompaar steht, und biege endlich die beiden hinten befindlichen Wasserstoffatome derart nach vorn, dass das obere vertical über, das untere vertical unter dem Kohlenstoffatompaar sich befindet. Durch Projection des so gerichteten Modells auf das Papier erhält man die Figur:



in deren beiden Kreuzungspunkten die beiden Kohlenstoffatome zu ergänzen sind. Von diesem Schema kann man sich leicht die verschiedenen Configurationsmöglichkeiten bei Substitutionsprodukten des Aethans ableiten und graphisch darstellen. Um sie rückwärts auf das Modell zu übertragen, braucht man sich nur daran zu erinnern, dass die in der Figur oben und unten geschriebenen Substituenten im Modell sich hinter dem Kohlenstoffatompaar befinden, wenn die links geschriebenen links und die rechts geschriebenen rechts davon stehen.

Wenn es sich nun um die Ableitung der Configurationsmöglichkeiten für den Fall zweier gleichartig asymmetrischer und direct mit einander verbundener Kohlenstoffatome, d. h. also für eine Verbindung von der allgemeinen Formel:

zwecke allen Anforderungen, sind aber für den Gebrauch des Einzelnen unnütz gross und vor Allem viel zu kostspielig.

Billige Kohlenstoffmodelle sind von P. Friedlaender aus Gummischläuchen construirt worden (vgl. Ber. **23**, 572 [1890]); sie sind für die Veranschaulichung einfacher Verbindungen sehr bequem; in complicirteren Fällen, wo Einzelmodelle in grösserer Zahl an einander gefügt werden müssen, sind indess die so entstehenden Gebilde nicht stabil genug.

Auf Veranlassung von P. Jacobson (vgl. Cöthener Chem.-Ztg. **16**, 1808 [1892]) werden neuerdings Modelle nach dem Princip der Kekulé'schen Modelle, aber in einfacher Ausführungsform angefertigt. Die Atome werden als Kugeln dargestellt, die Valenzen durch cylindrische, zum Mittelpunkt gerichtete Bohrungen markirt. Durch Bleistäbchen, die in diese Bohrungen hineinpassen, wird die Verbindung hergestellt. Infolge der Biegsamkeit dieser Stäbchen gelingt auch die Darstellung der mehrfachen Bindungen und die Zusammenfügung von Ringsystemen ohne Schwierigkeit. Die Firma C. Desaga in Heidelberg liefert Kasten, welche eine genügende Zahl von Modellen und Stäbchen enthalten, zu dem Preise von 5 Mk.

C(abc)
|
C(abc),

handelt, so kann man die Zahl der möglichen Isomerien auch schon ohne Zuhülfenahme des Modells durch folgende Ueberlegung ermitteln.

Es können die Gruppen a, b und c derart an die beiden Kohlenstoffatome angelagert sein, dass

1. ihr Einfluss auf die Schwingungsebene des Lichts sich summirt, d. h. in beiden Systemen entweder Linksdrehung oder Rechtsdrehung bewirkt; so wird eine linksdrehende und eine rechtsdrehende Modification (A und B) und durch Vereinigung von A und B eine inactive, in die beiden activen Isomeren spaltbare Modification (C) möglich;

2. ihr Einfluss auf die Schwingungsebene des Lichtes sich in beiden Systemen aufhebt; so kommt viertens eine durch innere Compensation inactive und daher nicht spaltbare Modification (D) zu Stande.

Diesen vier möglichen Modificationen entsprechen die folgenden Raumformeln:

```
        b                   b
        |                   |
    a---|---c           c---|---a
A:      |           B:      |
    b---|---c           c---|---b
        |                   |
        a                   a

        b                   b
        |                   |
    a---|---c           c---|---a
C:      |          +        |
    b---|---c           c---|---b
        |                   |
        a                   a .

                b
                |
            a---|---c
        D:      |        .
            a---|---c
                |
                b
```

Dass die Formeln A und B zwei optisch activen und entgegengesetzten Verbindungen entsprechen, erkennt man leicht am Modell; wenn man z. B. die beiden Kohlenstoffsysteme aus A von einander trennt und in jedem die nun freie Valenz nach unten stellt, so übersieht man sofort, dass das eine System das Ebenbild des anderen ist und daher in gleichem Sinne wirken muss; dasselbe gilt für die beiden Systeme von B; vergleicht man aber ein System aus A mit einem solchen aus B, so erscheint das eine als Spiegelbild des anderen. Ebenso erkennt man bei

Betrachtung der Gesammtmodelle von A und B, dass sie sich mit einander nicht zur Deckung bringen lassen, aber sich wie Gegenstand und Spiegelbild verhalten. Wenn man dagegen zu dem Modell der Formel D das Spiegelbild construirt, so sieht man, dass man letzteres nur auf den Kopf zu stellen braucht, um zur ursprünglichen Configuration zurückzukommen; diese Configuration ist mithin mit ihrem Spiegelbild identisch, und die entsprechende Verbindung muss daher inactiv sein. Es erklärt sich dies auch leicht, wenn man wieder die beiden Kohlenstoffsysteme von einander trennt und sie beide mit der freien Valenz nach unten stellt; man übersieht, dass das eine System das Spiegelbild des zweiten ist, mit dem zweiten nicht zur Deckung gebracht werden kann und daher die optische Wirkung desselben aufheben muss.

Nach dieser allgemeinen Erörterung, der hier noch zugefügt werden möge, dass von der Dioxybernsteinsäure (Weinsäure vgl. Kap. 30):

$$\begin{array}{l} CH(OH)(CO_2H) \\ | \\ CH(OH)(CO_2H) \end{array}$$

thatsächlich vier isomere Modificationen bekannt und in ihrem Verhalten durchaus entsprechend den eben entwickelten Anschauungen gefunden worden sind, wollen wir nun wieder zu dem Problem der isomeren Dialkylbernsteinsäuren zurückkehren. Wenn wir die durch obige Ueberlegungen gewonnenen Resultate zur Erklärung dieses Isomeriefalles anwenden wollen, so wäre, da beide Säuren inactiv sind, der einen die Raumformel C, der anderen die Raumformel D zu ertheilen; und zwar wäre — um die Analogie mit den Weinsäure-Isomeren zu vervollständigen —, die hochschmelzende Säure nach C, die niedrig schmelzende, leichter lösliche Säure nach D constituirt anzunehmen. Unter Bezugnahme auf diese Auffassung hat eben Bischoff die Säuren mit den S. 666 erwähnten Bezeichnungen „Para" und „Anti" (bezw. „Meso") — entsprechend den Bezeichnungen Paraweinsäure und Antiweinsäure — belegt.

Wenn sonach die Existenz der symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren und ihrer Anhydride in je zwei isomeren, inactiven Modificationen zwar durch die Consequenzen der Theorien von van't Hoff-le Bel erklärt wird, so hat sich doch bis jetzt kein experimenteller Anhaltspunkt dafür finden lassen, dass eine solche Erklärung in diesem Falle wirklich zutrifft. Im Falle der Weinsäuren giebt sie uns ein vollständig klares Bild der Thatsachen (vgl. dort), da es gelungen ist, die eine inactive Modification in die beiden activen zu spalten, während dieser Versuch bei der zweiten inactiven Modification erfolglos bleibt. Allein alle Versuche, eine der symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren in zwei active Modificationen zu zerlegen, sind gescheitert[1]; und die der Theorie nach mögliche und sogar wahrscheinliche Analogie mit den Weinsäuren ist daher einstweilen

[1] Bischoff u. Walden, Ber. **22**. 1822 (1889). — Bischoff, Ber. **24**. 1068 (1891).

noch nicht durch Beobachtungen als wirklich bestehend erwiesen; freilich muss man berücksichtigen, dass der negative Ausfall jener Spaltungsversuche nicht etwa die Unmöglichkeit der Spaltung darthut, sondern auch recht wohl dadurch bedingt sein kann, dass der Anwendung von Methoden, die in anderen Fällen zum Ziel geführt haben, sich hier in der Natur der fraglichen Säuren begründete Hindernisse entgegenstellen (Spaltungsversuche durch Pilzculturen führen hier nicht zum Ziel, da den Dialkylbernsteinsäuren die Ernährungstüchtigkeit abgeht).

Man könnte ferner für die Erklärung dieser Isomeriefälle die Möglichkeit in Betracht ziehen, dass die freie Drehbarkeit der Kohlenstoffatome um die sie verbindende Axe (vgl. S. 84—85) auch bei einfacher Kohlenstoffbindung unter gewissen Umständen aufgehoben wird[1], und daher ein System, wie

```
              CH3
               |
         H—----|--CO2H
               |
               |            ,
      CO2H—----|—H
               |
              CH3
```

nicht nur in der den stärksten Anziehungen entsprechenden Configuration, sondern in mehreren Configurationen beständig sein kann. Als Grund für die Aufhebung der freien Drehbarkeit zieht BISCHOFF die Raumerfüllung der Radicale herbei, welche den bei kleineren Dimensionen ungehindert stattfindenden Uebergang einer Configuration in eine andere durch den Anprall an einander hindern können, wenn sie grössere Dimensionen besitzen („dynamische Isomerie"). Mit dieser Vorstellung ist indess die Existenz isomerer Anhydride wohl schwer vereinbar; auch ist nicht einzusehen, warum die Isomerie lediglich bei symmetrisch dialkylirten Bernsteinsäuren und nicht z. B. auch bei der Tri- und Tetramethylbernsteinsäure beobachtet wird.

Die Tabelle Nr. 36 giebt eine Zusammenstellung der Bernsteinsäurehomologen; über die Bedeutung des Werthes K in Columne IV vgl. S. 640—641; es erhellt aus den K-Werthen, dass alle Homologen stärkere Säuren sind als die Bernsteinsäure selbst (K = 0·0067, vgl. S. 640). Dies Ergebniss steht in eigenthümlichem Gegensatz zu den Verhältnissen in der Malonsäuregruppe; alle Monalkylderivate der Malonsäure sind schwächer als die Malonsäure.

Citate zu der Tabelle Nr. 36 auf S. 671: [1] GEUTHER u. RIEMANN, Ztschr. Chem. **1869**, 318. — [2] MOLDENHAUER, Ann. **131**, 340 (1864). — [3] KEKULÉ, Ann. Suppl. **1**, 342 (1861); **2**, 95 (1862). — [4] SIMPSON, Ann. **121**, 161 (1862). — [5] ARTH, Compt. rend. **107**, 109 (1888). — [6] HLASIWETZ u. BARTH, Ann. **138**, 73 (1866). — [7] KRESSNER, Ann. **192**, 135 (1878). — [8] CONRAD, Ann. **188**, 227 (1877). — [9] BOURGOIN, Ann. ch. [5] **12**, 419 (1877). — [10] CLAUS, Ann. **191**, 39 (1878); **265**, 247 (1891). — [11] SEEKAMP, Ann. **133**, 253 (1865). — [12] ARPPE, Ann. **66**, 79 (1848); **87**, 228 (1853). — [13] MALAGUTI, Ann. **25**, 274 (1838). — [14] BÖTTINGER, Ber. **11**, 1352 (1878). — [15] MARKOWNIKOW, u. LEBEDEW, Ann. **182**, 327 (1876). — [16] HJELT, Ber. **16**, 2621, 2624 (1883). — [17] BISCHOFF, Ber. **24**, 1064 (1891). — [18] WALDEN, Ztschr. f. physik. Chem. **8**, 454 (1891). — [19] THORNE, Journ. Soc. **39**, 338 (1881). — [20] HUGGENBERG, Ann. **192**, 146 (1876). — [21] POLKO, Ann. **242**, 113 (1887). — [22] BISCHOFF, Ber. **24**, 2015 (1891). — [23] BETHMANN,

[1] BISCHOFF, Ber. **23**, 623 (1890); **24**, 1085 (1891). — BAEYER, Ann. **258**, 180 (1890).

Tabelle Nr. 36.

Name	Zusammensetzung	Schmelzpunkt	Dissociations-Constante K	Schm.-punkt	Siedepunkt
	der Säure			des Anhydrids	
Methylbernsteinsäure[1—4.6—18.63—66]	$C_5H_8O_4$	112°	0·0086	31—32°	247°
Aethylbernsteinsäure[17—23.68]	$C_6H_{10}O_4$	99°	0·0085	flüss.	244—245°
Symmetr. Dimethylbernsteins.[18.23—37] Para-	$C_6H_{10}O_4$	197°	0·0191	38°	234—235° (Para- und Anti-)
„ „ Anti-	$C_6H_{10}O_4$	120°	0·0123	87°	
Unsymmetr. „ [18.23.30.35.38—40]	$C_6H_{10}O_4$	139°	0·0080	29°	230°
Propylbernsteinsäure[5.18.41.50.67]	$C_7H_{12}O_4$	91°	0·0089	—	—
Isopropylbernsteinsäure[16.18.41—44.50.69]	$C_7H_{12}O_4$	114°	0·0075	flüss.	245—250°
Symmetr. Methyläthylbernsteins.[17.18.23.45] Para-	$C_7H_{12}O_4$	167·5°	0·0207	—	243° (Para- und Meso-)
„ „ Meso-	$C_7H_{12}O_4$	84°	0·0201	flüss.	
Trimethylbernsteinsäure[18.46—48]	$C_7H_{12}O_4$	139·5°	0·0307	—	—
Butylbernsteinsäure[49]	$C_8H_{14}O_4$	81°	—	—	—
Isobutylbernsteinsäure[18.50]	$C_8H_{14}O_4$	104°	0·0088	—	—
Symmetr. Diäthylbernsteins.[17.18.45.51—55] Para-	$C_8H_{14}O_4$	189—190°	0·0245	flüss.	245—250° (Para- und Anti-)
„ „ Anti-	$C_8H_{14}O_4$	129°	0·0343	flüss.	
Unsymmetr. „ [45]	$C_8H_{14}O_4$	86°	—	flüss.	271°
Dimethyläthylbernsteinsäure[18.56.57]	$C_8H_{14}O_4$	139°	0·0556	flüss.	—
Tetramethylbernsteinsäure[23.58—60]	$C_8H_{14}O_4$	190—192°	0·0314	147°	230·5°
Dimethylpropylbernsteinsäure[18.57]	$C_9H_{16}O_4$	140—141°	0·0551	—	—
Diisopropylbernsteinsäure[61]	$C_{10}H_{18}O_4$	167—168°	—	—	—
—	—	—	—	—	—
Tetradecylbernsteinsäure[62]	$C_{18}H_{34}O_4$	121°	—	89°	—

Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 403 (1890). — [24] Wislicenus, Ber. **2**, 720 (1869). — [25] Hardtmuth, Ann. **192**, 142 (1878). — [26] Weidel, Ann. **173**, 109 (1874). — [27] Weidel u. Brix, Monatsh. **3**, 612 (1882). — [28] E. v. Meyer, J. pr. [2] **26**, 358 (1882). — [29] Otto u. Beckurts, Ber. **18**, 838 (1885). — [30] Leuckart, Ber. **18**, 2344 (1885). — [31] Bischoff u. Rach, Ann. **234**, 54 (1886). — [32] Otto u. Rössing, Ber. **20**, 2736 (1887). — [33] Zelinsky, Ber. **21**, 3167 (1888). — [34] Zelinsky u. Krapivin, Ber. **22**, 646 (1889). [35] Hell u. Rothberg, ebenda, 63, 1737. — [36] Bischoff u. Voit, Ber. **23**, 639, 644 (1890). — [37] Auwers, Ber. **24**, 1782 (1891). — [38] Pinner, Ber. **15**, 582 (1882). — [39] Levy u. Englaender, Ber. **18**, 3209 (1885). — [40] Barnstein, Ann. **242**, 126 (1887). — [41] Waltz, Ann. **214**, 58 (1882). — [42] Hlasiwetz u. Grabowski, Ann. **145**, 209 (1868). — [43] Kachler, Ann. **169**, 168 (1873). — [44] Roser, Ann. **220**, 271 (1883). — [45] Bischoff u. Mintz, Ber. **23**, 647 (1890). — [46] Zelinsky u. Besredka, Ber. **24**, 459 (1891). — [47] Bischoff, ebenda, 1041. — [48] Auwers u. Koebner, ebenda, 1923. — [49] Fittig u. A. Schmidt, Ann. **256**, 105 (1890). — [50] Walden, Ber. **24**, 2036 (1891). — [51] Hjelt, Ber. **20**, 3078 (1887). — [52] Otto, Ann. **239**, 279 (1887). — [53] Bischoff u. Hjelt, Ber. **21**, 2089, 2097 (1888). — [54] Bischoff, ebenda, 2102. — [55] Hell, Ber. **22**, 67 (1889). — [56] Bischoff u. Mintz, Ber. **23**, 3410 (1890). — [57] Bischoff, Ber. **24**, 1050 (1891). — [58] Hell u. Wittekind, Ber. **7**, 319 (1874). — [59] Auwers u. V. Meyer,

Ber. **22**, 2013 (1889); **23**, 101, 293 (1890). — [60] Auwers u. Gardner, Ber. **23**, 3622 (1890). — [61] Hell u. W. Mayer, Ber. **22**, 50 (1889). — [62] Krafft u. Grosjean, Ber. **23**, 2354 (1890). — [63] Perkin, Journ. Soc. **45**, 516 (1884); **53**, 564 (1888). — [64] Lossen u. Köhler, Ann. **262**, 207 (1890). — [65] Wisbar, ebenda, 219, 232. — [66] Lossen, Ann. **266**, 264 (1891). — [67] Fittig, Ber. **24**, 87 (1891). — [68] Weidel, Monatsh. **11**, 521 (1890). — [69] Schleicher, Ann. **267**, 114 (1892).

IV. Glutarsäure und ihre Homologen.

Glutarsäure[1] $C_5H_8O_4 = CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (normale Brenzweinsäure, vgl. S. 665) findet sich im Wollschweiss und im Rübensaft; ein Derivat der Glutarsäure — die Glutaminsäure (vgl. Kap. 31) — ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet und wird durch Spaltung von Eiweisskörpern erhalten; durch Umwandlung derselben ist die Glutarsäure zuerst gewonnen worden. Eine Reihe von synthetischen Darstellungsweisen beweist ihre Constitution; Glutarsäure entsteht aus Trimethylenbromid durch Vermittelung des Trimethylencyanids, aus Natriumacetessigester (bezw. Natriummalonsäureester) durch Einwirkung von β-Jodpropionsäureester (bezw. β-Brompropionsäureester) und Säurespaltung des entstandenen Acetglutarsäureesters (bezw. Verseifung des Carboxyglutarsäureester):

$$\begin{array}{l} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CO_2H \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H, \\ \\ \\ \\ \end{array}$$

Acetglutarsäureester

aus Malonsäureester durch Condensation mit Formaldehyd (bezw. Einwirkung von Methylenjodid oder Methylenchlorid auf Natriummalonsäureester) unter Benutzung des Dicarboxylglutarsäureesters (Kap. 27) als Zwischenstufe:

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}\right. \longrightarrow \begin{array}{l} CH\left\langle\begin{array}{l} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}\right. \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH\left\langle\begin{array}{l} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}\right. \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-CO_2H \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2-CO_2H; \end{array}$$

[1] Dittmar, J. pr. [2] **5**, 338 (1872). — Markownikow u. Lermontow, Ann. **182**, 341 (1876). — Markownikow, Ber. **10**, 1103 (1877). — Reboul, Ann. ch. [5] **14**, 501 (1878). — Wislicenus u. Limpach, Ann. **192**, 128 (1878). — Conrad u. Guthzeit, Ann. **222**, 256 (1883). — Perkin (jun.), Ber. **19**, 1054 (1886). — Noerdlinger, ebenda, 1898. — Carette, Compt. rend. **101**, 1500 (1885); **102**, 692 (1886). — Buisine, Compt. rend. **107**, 789 (1888). — Guthzeit u. Dressel, Ber. **21**, 2234 (1888). Ann. **256**, 176 (1889). — Krafft u. Noerdlinger, Ber. **22**, 816 (1889). — Crum-Brown u. Walker, Ann. **261**, 119 (1890). — Emery, Ber. **24**, 283 (1891). — v. Lippmann, Ber. **24**, 3301 (1891). — Perkin jun. u. Prentice, Journ. Soc. **59**, 991 (1891). — Stohmann u. Kleber, J. pr. [2] **45**, 475 (1892).

letztere Bildungsweise dürfte sich am besten zur Darstellung eignen. Glutarsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in glasglänzenden Prismen; sie schmilzt bei 97·5°; wird sie schnell und stark erhitzt, so kann sie bei etwa 290° anscheinend unverändert überdestillirt werden; bei langsamerer Destillation aber erhält man ein Gemenge der Säure mit ihrem Anhydride. Von den Salzen der Glutarsäure ist besonders das Zinksalz $C_5H_6O_4Zn$ charakteristisch; es ist in kaltem Wasser schwer löslich (1 Th. in 102 Th. bei 18°); da es in heissem Wasser noch weniger löslich ist — eine Erscheinung, die bei den Salzen der höheren Dicarbonsäuren übrigens sehr häufig beobachtet wird, — so scheidet die kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen einen Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop betrachtet rechteckige Täfelchen mit einspringenden Winkeln darstellt.

Derivate der Glutarsäure. Glutarsäurediäthylester[1] $C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$ siedet bei 236·5—237°; spec. Gew. bei 20°: 1·024. — Das Anhydrid[2,3] $CH_2\langle{CH_2-CO \atop CH_2-CO}\rangle O$ schmilzt bei 56—57° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 286—288°. — Das Nitril[3,4] $CN\cdot(CH_2)_3\cdot CN$ (Trimethylencyanid) siedet unter 10 mm Druck bei 142°, unter gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt bei 276° und besitzt bei 11° das spec. Gew. 0·996. — Das Imid[5] $CH_2\langle{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CO}\rangle NH$ bildet glänzende, bei 154·5° schmelzende Täfelchen; sehr interessant ist seine Bildung durch Oxydation des Piperidins mit Wasserstoffsuperoxyd:

$$\underset{\text{Piperidin}}{CH_2\langle{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}\rangle NH} \longrightarrow \underset{\text{Glutarimid}}{CH_2\langle{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CO}\rangle NH}.$$

Homologe der Glutarsäure sind hauptsächlich nach folgenden Reactionen gewonnen worden:

1. Condensation von Aldehyden mit Malonsäure oder Malonsäureester[6] (vgl. S. 491) führt zu β-monalkylirten Glutarsäuren.

2. Einwirkung von β-Jodpropionsäureester auf Alkylacetessigester[7] führt zu α-monalkylirten Glutarsäuren (vgl. die Synthese der Glutarsäure, S. 672).

3. Einwirkung von Methylenjodid auf die Natriumverbindungen von α-Cyanfettsäureestern[8] (bezw. Alkylmalonsäureestern[9]) führt zu symmetrisch dialkylirten Glutarsäuren:

---

[1] Reboul, Ann. ch. [5] **14**, 504 (1878). — Perkin (jun.), Ber. **19**, 1055 (1886). — Perkin, Journ. Soc. **53**, 567 (1888).

[2] Markownikow, Ber. **10**, 1103 (1877).

[3] Krafft u. Noerdlinger, Ber. **22**, 817 (1889).

[4] Henry, Compt. rend. **100**, 742 (1885). — Biedermann, Ber. **22**, 2967 (1889). — Pinner u. Dietz, Ber. **23**, 2942 (1890). — Garny, Ber. **24**, 3431 (1891).

[5] Bernheimer, Ber. **16**, 1683 (1883). — Wolffenstein, Ber. **25**, 2778 (1892).

[6] Komnenos, Ann. **218**, 145 (1883).

[7] Wislicenus u. Limpach, Ann. **192**, 133 (1878).

[8] Zelinsky, Ber. **22**, 2823 (1889). [9] Bischoff, Ber. **23**, 1464 (1890).

$$2\,CN{-}C(CH_3)Na{-}CO_2\cdot C_2H_5 + CH_2J_2 = 2\,NaJ + CN{-}C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5){-}CH_2{-}C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5){-}CN\,,$$

$$CN{-}C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5){-}CH_2{-}C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5){-}CN + 6\,H_2O = CO_2H{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CO_2H + 2\,C_2H_6O + 2\,NH_3 + 2\,CO_2\,.$$

Zu analogen Produkten gelangt man durch Alkylirung des S. 672 genannten Dicarboxylglutarsäureesters[1]:

$$CH_2\begin{cases} CNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ CNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{cases} \longrightarrow CH_2\begin{cases} C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ C(C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{cases} \longrightarrow CH_2\begin{cases} CH(C_2H_5){-}CO_2H \\ CH(C_2H_5){-}CO_2H\,. \end{cases}$$

4. Addition der Natriumverbindung des Malonsäureesters oder eines substituirten Malonsäureesters an den Ester einer $\Delta^{\alpha\beta}$- ungesättigten Säure[2], z. B.:

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CO_2\cdot C_2H_5 + CHNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2 = CH_3{-}CH(CHNa{-}CO_2\cdot C_2H_5){-}CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2\,,$$

$$CH_3{-}CH(CH_2{-}CO_2\cdot C_2H_5){-}CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 + 3\,H_2O = 3\,C_2H_6O + CO_2 + CH_3{-}CH(CH_2{-}CO_2H){-}CH_2{-}CO_2H\,.$$

Zu erinnern ist endlich noch an die Bildung von Glutarsäurehomologen durch Reactionen, die zu Bernsteinsäurehomologen führen sollten, in Folge der S. 664—665 erörterten Verhältnisse.

Auch in dieser Gruppe treten zu den durch verschiedene Structur bedingten Isomeriefällen Beispiele von räumlicher Isomerie[3], die den stereoisomeren symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren entsprechen. Die Dimethylglutarsäure $CO_2H\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ existirt in einer leicht löslichen, niedrig schmelzenden und in einer schwer löslichen, höher schmelzenden Modification. Die Umwandlungsverhältnisse liegen hier indess gerade umgekehrt wie in der Bernsteinsäurereihe; die schwer lösliche Säure geht durch Erhitzen mit Salzsäure bis 200° in die leicht lösliche Säure über; aus beiden Säuren erhält man ein und dasselbe Anhydrid, welches durch Hydratation die schwer lösliche Säure liefert und demnach einen Uebergang der leichtlöslichen Modification in die schwerlösliche vermittelt.

Aus dem elektrischen Leitvermögen ergiebt sich, dass alle bisher untersuchten Homologen der Glutarsäure an Stärke die Glutarsäure etwas übertreffen und sich einander sehr nahe stehen[4]. Eine Ausnahme bildet die Trimethylglutarsäure, deren Dissociationsconstante kleiner als diejenige der Glutarsäure gefunden wurde; vielleicht wird die Constitution dieser Säure (Entstehung vgl. S. 664) noch nicht richtig gedeutet.

---

[1] Guthzeit u. Dressel, Ann. **256**, 171 (1889).

[2] Auwers u. Koebner, Ber. **24**, 1923 (1891). — Auwers, Koebner u. v. Meyenburg, ebenda, 2887.

[3] Zelinsky, Ber. **22**, 2823 (1889). — Zelinsky u. Besredka, Ber. **24**, 459 (1891). — Auwers u. Koebner, ebenda, 1923.

[4] Walden, Ztschr. f. physik. Chem., **8**, 488 (1891).

Die Tabelle Nr. 37 auf S. 676 giebt eine Uebersicht über die homologen Glutarsäuren.

V. Die Säuren, deren Carboxyle durch mehr als drei Kohlenstoffatome von einander getrennt sind.

Auf die häufige Bildung dieser Säuren bei der Oxydation hochmolecularer Fettkörper ist schon hingewiesen worden (S. 639); diese Entstehungsweise hat zu ihrer Entdeckung geführt.

Adipinsäure[1] $C_6H_{10}O_4 = CO_2H \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2H$ ist das erste Glied in der Reihe der normalen Dicarbonsäuren, das ohne jede Veränderung destillirt werden kann. Weder erleidet sie durch Erhitzen Kohlensäureabspaltung, wie die Oxalsäure und Malonsäure, noch Wasserabspaltung, wie die Bernsteinsäure und Glutarsäure; auch in anderen Reactionen (z. B. Erhitzen des Silbersalzes mit Acetylchlorid) erweist sie sich als unfähig zur Bildung eines inneren Anhydrids (vgl. S. 642—643), das einen siebengliedrigen Ring enthalten würde. Dagegen erfolgt bei der Destillation ihres Calcium- oder Bariumsalzes die Bildung eines cyclisch constituirten Ketons, dessen Molecül einen fünfgliedrigen Ring enthält — des Ketopentamethylens (vgl. Bd. II):

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CO\cdot O \\ | \\ CH_2-CH_2-CO\cdot O \end{array}\!\!\!>Ca = \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array}\!\!\!>CO + CaCO_3 .$$

Adipinsäure findet sich im Rübensaft; ihre Constitution ergiebt sich durch die Bildung bei der Einwirkung von Silber auf β-Jodpropionsäure $CH_2J \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ und bei der Elektrolyse des ätherbernsteinsauren Kaliums $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2K$ (vgl. S. 638); zur Darstellung wird die Oxydation von Tetrahydro-α-Naphtylamin empfohlen. Sie krystallisirt aus Wasser in matten Blättchen, die aus feinen Krystallnadeln bestehen, schmilzt bei 148—149°, siedet unter 100 mm Druck bei 265°; sie bildet sehr leicht übersättigte Lösungen; bei 15° lösen 100 Th. Wasser 1·44 Th. Adipinsäure, 100 Th. Aether 0·605 Th. Von ihren Salzen sind die meisten in der Wärme weniger löslich als in der Kälte.

Symmetrische Dimethyladipinsäure[2] $CO_2H \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ ist durch Combination von Aethylenbromid mit Cyanpropionsäureester (vgl. die Bildungsweise 3 der homologen Glutarsäuren, S. 673—674) gewonnen. Analog den Dialkylbernsteinsäuren (S. 665—666) und Dialkylglutarsäuren (S. 674) existirt sie in zwei

[1] Laurent, Ann. ch. [2] **66**, 166 (1837). — Bromeis, Ann. **35**, 105 (1840). — Malaguti, Ann. ch. [3] **16**, 84 Anm. (1846). — Arppe, Ztschr. Chem. **1865**, 300. — Wislicenus, Ann. **149**, 221 (1868). — Ladenburg, Ann. **217**, 142 (1882). — Hell u. Dieterle, Ber. **17**, 2221 (1884). — Baeyer, Ber. **18**, 680 (1885). — Carette, Compt. rend. **101**, 1498 (1885). — Bamberger u. Althausse, Ber. **21**, 1897 (1888). — Wislicenus u. Henschel, Tageblatt d. 62. Naturforscherversammlung, S. 227 (Heidelberg, 1889). — Krafft u. Noerdlinger, Ber. **22**, 817 (1889). — Reformatzky, Ber. **23**, 103 (1890). — Crum-Brown u. Walker, Ann. **261**, 117, 121 (1890). — v. Lippmann, Ber. **24**, 3302 (1891). — Walker, Journ. Soc. **61**, 712 (1892).

[2] Zelinsky, Ber. **24**, 3997 (1891).

Tabelle Nr. 37.

Name	Formel der Säure	Schmelzpunkt der Säure	Dissociations-Constante K der Säure	Schmelzpunkt des Anhydrids	Siedepunkt des Anhydrids
α-Methylglutarsäure[1—5.18.19]	$CO_2H\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$	76°	0·0052	—	275—276°
β-Methylglutarsäure[5—7]	$CO_2H\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$	85—86°	0·0059	46°	282—284°
β-Aethylglutarsäure[6]	$CO_2H\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$	66—67°	—	—	—
Symm. Dimethylglutarsäure[3—5.8—13.17]	$CO_2H\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$	102—103°	0·0055	} 95°	278°
„ „	$CO_2H\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$	127—128°	0·0055		
Aethylmethylglutarsäure[5.14]	$CO_2H\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$	63—67°	0·0056	—	—
„	$CO_2H\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$	105°	0·0059	—	—
Trimethylglutarsäure[15]	$CO_2H\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$	97°	0·0035	95—96°	262°
Diäthylglutarsäure[4.18]	$CO_2H\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$	ca. 63°	0·0055	—	—
Propylmethylglutarsäure[5.16]	$CO_2H\cdot CH(C_3H_7)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$	51—53°	0·0054	—	—
„	$CO_2H\cdot CH(C_3H_7)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$	101—102°	0·0059	—	—
Dipropylglutarsäure[18]	$CO_2H\cdot CH(C_3H_7)\cdot CH_2\cdot CH(C_3H_7)\cdot CO_2H$	ca. 89°	—	—	—

Citate zu der Tabelle Nr. 37: [1] Wislicenus u. Limpach, Ann. **192**, 134 (1878). — [2] Kiliani, Ann. **218**, 369 (1883). — [3] Bischoff u. Jaunsnicker, Ber. **23**, 3399 (1890). — [4] Bethmann, Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 405 (1890). — [5] Walden, ebenda, **8**, 485 (1891). — [6] Komnenos, Ann. **218**, 150, 167 (1883). — [7] Auwers, Koebner u. v. Meyenburg, Ber. **24**, 2888 (1891). — [8] Zelinsky, Ber. **22**, 2823 (1889). — [9] Auwers u. Jackson, Ber. **23**, 1599 (1890). — [10] Bischoff, ebenda, 1464. — [11] Zelinsky u. Besredka, Ber. **24**, 459 (1891). — [12] Auwers u. Koebner, ebenda, 1923. — [13] Guthzeit u. Dressel, Ann. **256**, 184, 187, 190 (1889). — [14] Bischoff u. Mintz, Ber. **23**, 651 (1890). — [15] Auwers u. V. Meyer, ebenda, 101, 293. — [16] Bischoff u. Tigerstedt, ebenda, 1940. — [17] Bischoff, Ber. **24**, 1048, 1078 (1891). — [18] Weidel, Monatsh. **11**, 505 (1890). — [19] Koenigs u. Eppens, Ber. **25**, 266 (1892).

stereoisomeren Modificationen, deren eine rhombisch krystallisirt, bei 74—76° schmilzt und in etwa 16 Th. Wasser von 15° löslich ist, während die andere Säure monoklin krystallisirt, bei 140—141° schmilzt und bei 22° etwa 180 Th. Wasser zur Lösung erfordert; die niedrig schmelzende Säure geht beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° in die hochschmelzende Säure über; beide Säuren sieden bei der gleichen Temperatur (320—322°) und besitzen die gleiche Dissociationsconstante (K = 0·0042).

Pimelinsäure[1] $C_7H_{12}O_4 = CO_2H \cdot (CH_2)_5 \cdot CO_2H$ wird bei der Oxydation von Ricinusöl mit Salpetersäure erhalten; ihre normale Structur folgt aus der Synthese durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureester:

$$(C_2H_5O \cdot CO)_2CHNa \longrightarrow (C_2H_5O \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot OC_2H_5)_2$$
$$\longrightarrow CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H .$$

Sie kystallisirt aus Wasser in breiten, zu Büscheln vereinigten, tafelförmigen Krystallen, schmilzt bei 105·5—106°, siedet unter 100 mm Druck bei 272° und löst sich in 24 Th. Wasser von 20°. Sie spaltet auch bei wiederholter Destillation kein Wasser ab und bleibt beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid unverändert, zeigt mithin nicht die Fähigkeit zur Anhydridbildung.

Ueber **symmetrische Dialkylpimelinsäuren** $CO_2H \cdot CHR \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHR \cdot CO_2H$ vgl. die Originalliteratur[2].

Korksäure[3] $C_8H_{14}O_4 = CO_2H \cdot (CH_2)_6 \cdot CO_2H$ wird durch Oxydation von Ricinusöl dargestellt; sie krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 140°, siedet unter 100 mm Druck bei 279°, unter gewöhnlichem Druck gegen 300° ohne Veränderung; 100 Th. Wasser lösen bei 15·5° 0·142 Th. Säure. Ihre normale Structur folgt aus der Bildung durch Elektrolyse von äthergIutarsaurem Kali (vgl. S. 638).

Von grossem Interesse ist eine durch Destillation von korksaurem Calcium gewonnene Substanz — das **Suberon**[4] $C_7H_{12}O$, welchem man unter der Voraussetzung,

---

[1] Baeyer, Ber. **10**, 1358 (1877). — Schorlemmer u. Dale, Ann. **199**, 148 (1879). — Gantter u. Hell, Ber. **17**, 2212 (1884). — Haitinger u. Lieben, Monatsh. **5**, 358 (1884). — Perkin jun., Ber. **18**, 3249 (1885). Journ. Soc. **51**, 240 (1887). — Marckwaldt, Ber. **21**, 1400 (1888). — Krafft u. Noerdlinger, Ber. **22**, 817 (1889). — Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **8**, 490 (1891). — Perkin jun. u. Prentice, Journ. Soc. **59**, 825 (1891). — Volhard. Ann. **267**, 80 (1892). — Walker, Journ. Soc. **61**, 700 (1892).

[2] Perkin jun. u. Prentice, Journ. Soc. **59**, 818 (1891). — Zelinsky, Ber. **24**, 4004 (1891). — Walker, Jour. Soc. **61**, 701 (1892).

[3] Boussingault, Ann. **19**, 307 (1836). — Laurent, Ann. ch. [2] **66**, 157 (1837). — Bromeis, Ann. **35**, 89, 96 (1840). — Tilley, Ann. **39**, 166 (1841). — Sass, Ann. **51**, 226 (1844). — Wirz, Ann. **104**, 271 (1857). — Dale, Ann. **132**, 244 (1864). — Arppe, Ztschr. Chem. **1865**, 298. — Dale u. Schorlemmer, Ann. **199**, 145 (1879). — Gantter u. Hell, Ber. **13**, 1165 (1880). — Cahours u. Demarçay, Compt. rend. **94**, 610 (1882). — Perkin, Journ. Soc. **45**, 517 (1884). — Hell u. Rempel, Ber. **18**, 812 (1885). — Krafft u. Noerdlinger, Ber. **22**, 817 (1889). — Crum-Brown u. Walker, Ann. **261**, 119, 113 (1890). — Walker, Journ. Soc. **61**, 713 (1892).

[4] Boussingault, Ann. **19**, 308 (1836). — Tilley, Ann. **39**, 166 (1841). — Dale u. Schorlemmer, Ber. **7**, 806 (1874). Ann. **199**, 147 (1879). — Ladenburg, Ber. **14**, 2405 (1881). — Spiegel, Ann. **211**, 117 (1881). — Nägeli, Ber. **16**, 497 (1883). — Markownikow, Compt. rend. **110**, 466 (1890); **115**, 462 (1892).

dass die Reaction analog der gewöhnlichen Ketonbildung verläuft, die Formel eines Ketoheptamethylens:

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix} \Big> CO$$

beilegen müsste, während nach anderen Erfahrungen zur Bildung eines ringförmig geschlossenen Systems von 7 Kohlenstoffatomen wenig Neigung besteht (Näheres vgl. Bd. II).

Azelaïnsäure[1] $C_9H_{16}O_4 = CO_2H \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$ wird ebenfalls am besten durch Oxydation von Ricinusöl gewonnen; ihre Trennung von der Korksäure gründet sich zweckmässig auf die verschiedene Löslichkeit in Aether, welcher die Azelaïnsäure leichter als die Korksäure aufnimmt, und auf die Krystallisation des Magnesiumsalzes (100 Th. Wasser lösen bei 20° 13·45 Th. korksaures Magnesium, aber bei 18° nur 3·62 Th. azelaïnsaures Magnesium). Azelaïnsäure krystallisirt aus Wasser in grossen dünnen, perlmutterglänzenden Blättern, schmilzt bei 106° und siedet unter 100 mm Druck bei 286·5°; 100 Th. Wasser lösen bei 12° 0·108 Th. der Säure, 100 Th. Aether bei 15° 2·68 Th. — Für die normale Structur der Azelaïnsäure kann einstweilen lediglich ihre Bildung bei der Oxydation von Fetten und der Umstand angeführt werden, dass sich ihr Schmelzpunkt und Siedepunkt gut in die Reihe der normalen Dicarbonsäuren einfügt (vgl. S. 639); synthetisch ist die Säure noch nicht gewonnen worden.

Sebacinsäure[2] $C_{10}H_{18}O_4 = CO_2H \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$ wird am besten durch trockene Destillation der durch Verseifen von Ricinusöl mit Natronlauge erhaltenen Natronseife gewonnen. Ihre normale Structur ist durch die Elektrosynthese aus Adipinsäure (vgl. S. 638) erwiesen. Sie bildet glänzende Krystallblätter, schmilzt bei 127—128°, siedet unter 100 mm Druck bei 294·5° und löst sich bei 17° in 1000 Th., bei 100° in 50 Th. Wasser.

Die normale Dicarbonsäure der 12. Reihe — **Dekamethylendicarbonsäure** $CO_2H \cdot (CH_2)_{10} \cdot CO_2H$ — liegt wahrscheinlich in der Säure vor, welche aus Undecylensäure (vgl. S. 509—510) auf folgendem Wege erhalten wird[3]:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CO_2H \cdot (CH_2)_8 \cdot CH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CO_2H \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \cdot CN \\ | \\ CO_2H \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_2 \end{matrix}$$

[1] Laurent, Ann. ch. [2] **66**, 172 (1837). — Arppe, Ann. **124**, 86 (1862). Ztschr. Chem. **1865**, 296. — Grote, Ann. **130**, 207, 209 (1864). — Dale, Ann. **132**, 247 (1864). — Dale u. Schorlemmer, Ann. **199**, 149 (1879). — Gantter u. Hell, Ber. **14**, 560, 1545 (1881). — Krafft u. Noerdlinger, Ber. **22**, 818 (1889).

[2] Redtenbacher, Ann. **35**, 188 (1840). — Carlet, Compt. rend. **37**, 128 (1853). — Calvi, Ann. **91**, 110 (1854). — Petersen, Ann. **103**, 184 (1857). — Arppe, Ztschr. Chem. **1865**, 296. — Neison u. Bayne, Jb. **1874**, 625. — Neison, Jb. **1876**, 576. Journ. Soc. **27**, 301 (1874). — Witt, Ber. **7**, 219 (1874). — Dale u. Schorlemmer, Ann. **199**, 149 (1879). — Cahours u. Demarçay, Compt. rend. **94**, 610 (1882). — Perkin, Journ. Soc. **45**, 518 (1884). — Carette, Compt. rend. **101**, 1498 (1885). — Krafft u. Noerdlinger, Ber. **22**, 818 (1889). — Crum-Brown u. Walker, Ann. **261**, 121, 125 (1890). — Phookan u. Krafft, Ber. **25**, 2252 (1892). — Walker, Journ. Soc. **61**, 713 (1892).

[3] Noerdlinger, Ber. **23**, 2356 (1890).

$$\longrightarrow \begin{array}{l} \qquad\qquad CH_2\cdot CO_2H \\ \qquad\qquad | \\ CO_2H\cdot(CH_2)_8\cdot CH_2 \end{array};$$

es ist freilich noch nicht bewiesen, dass für die erste Phase dieser Reactionsfolge nicht etwa eine Addition des Bromwasserstoffs im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad CH_2 \\ \qquad\qquad \| \\ CO_2H\cdot(CH_2)_8\cdot CH \end{array} + HBr = \begin{array}{l} \qquad\qquad CH_3 \\ \qquad\qquad | \\ CO_2H\cdot(CH_2)_8\cdot CHBr \end{array}$$

anzunehmen ist. Die Säure schmilzt bei 124·5—125·5°, siedet unter 10 mm Druck bei 245°, löst sich in 22225 Th. Wasser von 23°, bei 100° in 891 Th.

Brassylsäure[1] $C_{13}H_{24}O_4$ (Schmelzpunkt 112°) ist durch Oxydation von Behenolsäure (vgl. S. 519) mit Salpetersäure erhalten und besitzt daher höchstwahrscheinlich auch normale Structur (vgl. S. 639).

Die normalen Dicarbonsäuren der 14. und 18. Reihe[2] (vgl. S. 639) sind durch Elektrosynthese (vgl. S. 638) aus Korksäure bezw. Sebacinsäure gewonnen; sie sind in Wasser fast unlöslich.

Sechsundzwanzigstes Kapitel.

Die ungesättigten Dicarbonsäuren.

I. Dicarbonsäuren mit einer Doppelbindung.

(Allgemeine Zusammensetzung: $C_nH_{2n-4}O_4$).

A. β-Dicarbonsäuren (1.3-Dicarbonsäuren).

Die ungesättigten β-Dicarbonsäuren — Säuren mit einer Doppelbindung also, welche die Carboxylgruppen in der Malonsäurestellung enthalten —, kann man ihrer Structur nach in zwei Abtheilungen sondern:

1. Säuren, an deren Doppelbindung das zwischen den beiden Carboxylgruppen befindliche Kohlenstoffatom betheiligt ist:

$CH_2:C\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$ (Methylenmalonsäure) und ihre Homologen $R\cdot CH:C\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$.

2. Säuren, deren Doppelbindung sich innerhalb eines in das Malonsäuremolecül eingeführten einwerthigen Radicals befindet, z. B. $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$.

Nur wenige ungesättigte β-Dicarbonsäuren sind bekannt. Die Säuren der ersten Abtheilung scheinen sehr veränderlich zu sein und sind bisher überhaupt noch nicht in freiem Zustand gewonnen worden. — Den Diäthylester der **Methylenmalonsäure**[3] erhält man bei der Einwirkung von Methylenjodid (1 Aeq.) auf Malonsäureester (1 Aeq.) und Natriumäthylat (2 Aeq.) in alkoholischer Lösung — aber nicht als solchen, sondern zu einem dimolecularen Produkt $C_{16}H_{24}O_8$ polymerisirt, welches eine weisse, harte, amorphe, paraffinartige, geruchlose Masse vom Schmelzpunkt 155—156° darstellt; destillirt man dieses Produkt, so gehen zu Anfang der Destillation Dämpfe von ätzendem Geruch über, die sich zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit condensiren;

---

[1] Hausknecht, Ann. **143**, 48 (1867). — v. Grossmann, Ueber d. Oxydationsprodukte der Behenolsäure, p. 16 (Inaug.-Diss. Leipzig, 1890).

[2] Crum-Brown u. Walker, Ann. **261**, 123, 125 (1890).

[3] Zelinsky, Ber. **22**, 3294 (1889).

letztere stellt wohl den monomolecularen Ester dar und bleibt, unter Wasser aufbewahrt, einige Zeit unpolymerisirt, verwandelt sich aber in trockenem Zustand unter Erwärmung wieder rasch in das bimere Produkt. — Eine homologe Säure — **Aethylidenmalonsäure**[1] $CH_3 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ — wird in Form ihres Esters (Siedepunkt unter 21 mm Druck: 118—120°, spec. Gew. bei 15°: 1·0435) durch Condensation von Acetaldehyd mit Malonsäureester (vgl. S. 491) erhalten; durch Verseifung des Esters konnte die freie Säure nicht gewonnen werden, da sie weitere Veränderungen erleidet.

Als Repräsentant der Säuren der zweiten Abtheilung sei die durch Einwirkung von Allylbromid auf Natriummalonsäureester leicht erhältliche **Allylmalonsäure**[2] $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ erwähnt. Sie bildet grosse Prismen, schmilzt bei 103°; $K = 0 \cdot 154$; Siedepunkt des Esters: 219—221°, spec. Gew.: 1·017 bei 16°.

B. γ-Dicarbonsäuren (1.4-Dicarbonsäuren).

Von der Formel der einfachsten gesättigten γ-Dicarbonsäure — der Bernsteinsäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ — gelangt man durch Entziehung zweier Wasserstoffatome zur Formel der einfachsten ungesättigten γ-Dicarbonsäure:

$$CO_2H \cdot CH : CH \cdot CO_2H \quad : \quad \omega\omega'\text{-Aethylendicarbonsäure,}$$

welche auf Grund der stereochemischen Theorie die beiden Configurationen

$$\begin{matrix} CO_2H-C-H \\ \| \\ H-C-CO_2H \\ \text{cis-trans-} \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H-C-CO_2H \\ \| \\ H-C-CO_2H \\ \text{cis-} \end{matrix}$$

annehmen kann (vgl. S. 86). Wir kennen in der That zwei Säuren — **Fumarsäure** und **Maleïnsäure** —, denen beiden mit grösster Wahrscheinlichkeit die gleiche Structurformel der ωω'-Aethylendicarbonsäure beigelegt werden muss; seit ihrer Auffindung hat die Erklärung ihrer Isomerie die Chemiker unausgesetzt beschäftigt[3]. Zur Zeit werden von den meisten Forschern jene beiden räumlich verschiedenen Formeln als befriedigender Ausdruck für die Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure angesehen; allein auch heute noch wird das Problem vielfach umstritten, und gegenüber diesen neueren Anschauungen wird noch von einigen Seiten mit grosser Zähigkeit der Versuch fortgesetzt, die Isomerie lediglich auf Grund der älteren Structurtheorie zu erklären. Mit der Chemie dieser beiden Säuren betreten wir ein Feld, auf welchem mit Vorliebe der Kampf für und wider die neue Lehre ausgefochten wird.

Fumarsäure ist häufig in Pflanzen gefunden worden[4], namentlich in vielen Pilzen; sie hat ihren Namen von ihrem Vorkommen im Saft

---

[1] Komnenos, Ann. **218**, 156, 162 (1883).

[2] Conrad u. Bischoff, Ann. **204**, 168 (1880). — Hjelt, Ann. **216**, 52 (1883). — Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **8**, 450 (1891). — Henry, Ber. **24c**, 73 (1891). — Fittig, Ber. **26**, 43 (1893).

[3] Historische Zusammenstellung der Erklärungsversuche vgl. bei Anschütz, Ann. **239**, 161 (1887). — Vgl. auch V. Meyer, Ber. **23**, 586 (1890).

[4] Vgl. Winckler, Ann. **4**, 230 (1832). — Probst, Ann. **31**, 248 (1839). — Wicke, Ann. **87**, 225 (1853). — Bolley, Ann. **86**, 44 (1853). — Dessaignes, Ann. **89**, 120 (1854).

von Fumaria officinalis. Maleïnsäure ist, natürlich gebildet, noch nicht beobachtet worden. Zur Darstellung der beiden Säuren dient in der Regel ihre Bildung durch Erhitzen von Aepfelsäure[1]:

$$CO_2H\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H - H_2O = CO_2H\cdot CH:CH\cdot CO_2H\,;$$

beide Säuren bilden sich hierbei neben einander in Mengenverhältnissen, die von den Bedingungen abhängig sind: bei niederen Temperaturen erhält man hauptsächlich Fumarsäure, bei höheren Temperaturen daneben reichlich Maleïnsäure; destillirt man das Produkt, so erhält man im Destillat wesentlich Maleïnsäure, da Fumarsäure durch Destillation in das Anhydrid der Maleïnsäure übergeht (vgl. S. 682).

Zur Darstellung der Fumarsäure erhitzt man daher Aepfelsäure etwa 40 St. auf 140—150°, behandelt die vollständig erstarrte Masse mit heissem Wasser und filtrirt die nach dem Erkalten abgeschiedene Fumarsäure ab; auch die Zersetzung der Brombernsteinsäure:

$$CO_2H\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H - HBr = CO_2H\cdot CH:CH\cdot CO_2H$$

durch Erhitzen für sich oder Kochen mit Wasser kann vortheilhaft zur Darstellung der Fumarsäure dienen[2]. Zur Darstellung der Maleïnsäure behandelt man zweckmässig Aepfelsäure zunächst mit überschüssigem Acetylchlorid, wobei sich unter Salzsäureentwickelung Acetyläpfelsäureanhydrid

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot O\cdot CH—CO \\ \quad\quad\quad\quad\quad\; | \quad\quad\quad\; \rangle O \\ \quad\quad\quad\quad\; CH_2—CO \end{array}$$

bildet; destillirt man darauf das so gewonnene Produkt, so spaltet sich das Acetyläpfelsäureanhydrid in Essigsäure und Maleïnsäureanhydrid.

Zu erwähnen sind ferner die folgenden synthetischen Bildungsweisen: Acetylendijodid (vgl. S. 552—553) CHJ : CHJ giebt, mit Cyankalium in alkoholischer Lösung gekocht, dann mit Aetznatron verseift, Fumarsäure[3]; Aethenyltricarbonsäureester — das Einwirkungsprodukt von Chloressigester auf Natriummalonsäureester (S. 699) — chlorirt, dann durch Kochen mit Salzsäure verseift, liefert Fumarsäure[4]:

$$\begin{array}{l} CH\langle^{CO_2\cdot C_2H_5}_{CO_2\cdot C_2H_5} \\ | \\ CH_2—CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CCl\langle^{CO_2\cdot C_2H_5}_{CO_2\cdot C_2H_5} \\ | \\ CH_2—CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH—CO_2H \\ \| \\ CH—CO_2H\,; \end{array}$$

durch Kochen von malonsaurem Silber mit Dichloressigsäure oder Dibromessigsäure in wässriger Lösung erhält man Fumarsäure[5]:

$$CO_2H\cdot CHCl_2 + CH_2(CO\cdot OAg)_2 = CO_2H\cdot CH:CH\cdot CO_2H + 2AgCl + CO_2\,,$$

durch Erhitzen von Dichloressigester mit molecularem Silber[6] Maleïnsäureester. Auffällig ist die Angabe, dass aus α-Bromakrylsäure $CH_2:CBr\cdot CO_2H$ durch Einwirkung

---

[1] Lassaigne, Ann. ch. [2] **11**, 93 (1819). — Pelouze, Ann. **11**, 263 (1834). — Dessaignes, Compt. rend. **42**, 494, 524 (1856). — Perkin u. Duppa, Ann. **112**, 26 (1859). — Kekulé, Ann. **130**, 21 (1864). — Henry, Ann. **56**, 177 (1870). — Jungfleisch, Bull. **30**, 147 (1878). — Anschütz, Ber. **12**, 2281 (1879); **14**, 2791 (1881). — Perkin, Ber. **14**, 2547 (1881). — Baeyer, Ber. **18**, 676 (1885). — Wislicenus, Ann. **246**, 91 (1888). — Michael, J. pr. [2] **46**, 231 (1892).

[2] Fittig u. Dorn, Ann. **188**, 90 (1877). — Volhard, Ann. **242**, 158 (1887); **268**, 256 (1892). — Emery, Ber. **23**, 3757 (1890).

[3] Keiser, Ber. **23c**, 346 (1890). [4] Bischoff, Ann. **214**, 44 (1882).

[5] Komnenos, Ann. **218**, 169 (1883). — Tanatar, Ann. **273**, 50 (1892).

[6] Tanatar, Ber. **12**, 1563 (1879).

von Cyankalium und darauffolgende Verseifung Maleïnsäure entsteht[1]; die bei normalem Verlauf dieser Reaction sich ergebende Formel $CH_2 : C(CO_2H)_2$ für die Maleïnsäure ist durch ihr Verhalten völlig ausgeschlossen (vgl. unten).

Fumarsäure scheidet sich bei raschem Erkalten concentrirter Lösungen in feinen Nadeln, aus weniger concentrirten Lösungen in derben zackigen Spiessen ab; sie kann bei 200°, ohne vorher zu schmelzen, im Wesentlichen unzersetzt verflüchtigt werden; bei höherer Temperatur spaltet sie sich unter theilweiser Verkohlung in Wasser und das Anhydrid der Maleïnsäure[2]; glatter verläuft die Umwandlung in Maleïnsäureanhydrid bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd[3]; sie ist in Wasser sehr schwer löslich, bedarf bei 16° fast 150 Th. Wasser zur Lösung; ihre Lösung wird von Barytwasser nicht gefällt, dagegen selbst noch in grosser Verdünnung von Silbernitrat[4]. Ihr Dimethylester[5] $C_4H_2O_4(CH_3)_2$ bildet weisse Krystalle, schmilzt bei 102° und siedet bei 192°.

Maleïnsäure krystallisirt in rhombischen Prismen, schmilzt bei 130° und beginnt bei etwa 160° zu sieden, indem sie sich in Wasser und Maleïnsäureanhydrid spaltet; sie ist in Wasser sehr leicht löslich (schon in weniger als 2 Th. bei gewöhnlicher Temperatur); ihre Lösung wird von Barytwasser gefällt[6]. Im Gegensatz zur Fumarsäure, welche von Mycelpilzen leicht assimilirt wird, erweist sich Maleïnsäure denselben Pilzen gegenüber als nicht ernährungstüchtig[7]. — Ihre Ester[8] werden durch Einwirkung von Jodalkylen auf das Silbersalz erhalten, wobei indess jede Spur von freiem Jod vermieden werden muss, da Jod die Umlagerung der Maleïnsäureester in Fumarsäureester veranlasst. Der Methylester[9] $C_4H_2O_4(CH_3)_2$ ist flüssig und siedet bei 205°. — Maleïnsäureanhydrid[10] $C_4H_2O_3$ krystallisirt aus Chloroform in dünnen Prismen, schmilzt bei 53° und siedet bei 202°.

Betreffs des Verhaltens der beiden Säuren seien zunächst einige Additionsreactionen hervorgehoben, die ihre Structurgleichheit erweisen. Beide Säuren werden durch Natriumamalgam zu gewöhnlicher Bernsteinsäure reducirt[11], treten mit Bromwasserstoff zu Brombernsteinsäure zusammen[12] und liefern beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr

---

[1] Tanatar, Ber. **13**, 159 (1880). [2] Vgl. Wislicenus, Ann. **246**, 93 (1888).
[3] Volhard, Ann. **268**, 255 (1892). — Tanatar, Ann. **273**, 31 (1892).
[4] Ueber Salze der Fumarsäure vgl. Rieckher, Ann. **49**, 31 (1844).
[5] Anschütz, Ber. **12**, 2282 (1879).
[6] Ueber Salze der Maleïnsäure vgl. Büchner, Ann. **49**, 57 (1844).
[7] Buchner, Ber. **25**, 1161 (1892). [8] Anschütz, Ber. **12**, 2282 (1879).
[9] Knops, Ann. **249**, 192 (1888).
[10] Pelouze, Ann. **11**, 270 (1834). — Kekulé, Ann. Suppl. **2**, 87 (1862). — Hübner u. Schreiber, Ztschr. Chem. **1871**, 713. — Fittig u. Dorn, Ann. **188**, 87 (1877). — Anschütz, Ber. **12**, 2281 (1879); **14**, 2791 (1888). — Reicher, Rec. trav. chim. **2**, 508 (1883). — Volhard, Ann. **268**, 255 (1892).
[11] Kekulé, Ann. Suppl. **1**, 133, 134 (1861); Ann. **131**, 85 (1864).
[12] Fittig u. Dorn, Ann. **188**, 88 (1877).

Aepfelsäure[1] (und zwar inactive Aepfelsäure); aus dieser glatten Ueberführbarkeit in Bernsteinsäure bezw. Derivate derselben geht hervor, dass keine der beiden Säuren die Structurformel: $CH_2=C\begin{smallmatrix}CO_2H\\CO_2H\end{smallmatrix}$ besitzen kann, dass vielmehr beide ihre vier Kohlenstoffatome in normaler Kette angeordnet enthalten. Bemerkt sei, dass solche Additionsreactionen bei der Maleïnsäure meist leichter verlaufen, als bei der Fumarsäure, und stets von einem theilweisen Uebergang der Maleïnsäure in Fumarsäure begleitet sind (vgl. S. 685). Die bisher erwähnten Reactionen würden sich auch mit einer früher zuweilen vertheidigten Anschauung[2] vertragen, nach der die Isomerie der beiden Säuren durch die Formeln:

$$\begin{array}{l}CH-CO_2H\\ \| \\ CH-CO_2H\end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l}>C-CO_2H\\ \quad | \\ \quad CH_2-CO_2H\end{array}$$

erklärt wurde, für die eine Säure also eine Doppelbindung, für die andere aber zwei an demselben Kohlenstoffatom befindliche freie Valenzen („Lückenformel") angenommen wurden. Diese an sich schon wenig plausible Annahme wird indess dadurch widerlegt, dass beide Säuren durch Oxydation mit Kaliumpermanganat[3] Säuren von der Structur:

$$CO_2H\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$$

liefern; freilich sind die Oxydationsprodukte nicht identisch: Fumarsäure geht in Traubensäure, Maleïnsäure in inactive Weinsäure über; aber sowohl Traubensäure wie inactive Weinsäure enthalten, wie bei der Besprechung der Weinsäuren gezeigt werden wird, die beiden Hydroxylgruppen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen; sie sind räumlich isomere Verbindungen.

Auch mit Brom treten beide Säuren zu structuridentischen, aber räumlich isomeren Säuren $CO_2H\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$ (vgl. S. 735—736) zusammen; Fumarsäure liefert Dibrombernsteinsäure, Maleïnsäure liefert Isobromdibernsteinsäure, geht dabei aber theilweise in Fumarsäure über[4].

Da endlich eine Polymerie zwischen den beiden Säuren durch die bei ihren Derivaten ausgeführte Dampfdichtebestimmung[5], auch schon durch die geringe Differenz in den Siedepunkten ihrer Ester ausgeschlossen

---

[1] Loydl, Ann. **192**, 80 (1878). — Jungfleisch, Bull. **30**, 147 (1878). — Bremer, Rec. trav. chim. **4**, 180 (1885). — Skraup, Monatsh. **12**, 111 (1891). — Delisle, Ann. **269**, 76 (1891). — Vgl. auch Purdie, Journ. Soc. **39**, 344 (1881). — Purdie u. Marshall, Journ. Soc. **59**, 468 (1891).

[2] Vgl. Fittig, Ann. **188**, 95 (1877).

[3] Kekulé u. Anschütz, Ber. **13**, 2150 (1880); **14**, 713 (1881).

[4] Kekulé, Ann. Suppl. **1**, 131, 134 (1861); Suppl. **2**, 92 (1862). — Petri, Ann. **195**, 57 (1878). — Wislicenus, Ann. **246**, 61 (1888). — Fittig, Ann. **259**, 30 (1890). — Shields, Journ. Soc. **59**, 739, 742 (1891). — Delisle, Ann. **269**, 93 (1891).

[5] Vgl. Hübner u. Schreiber, Ztschr. Chem. **1871**, 713. — Ossipoff, Ber. **21c**, 779 (1888).

wird, so bleibt, wenn man überhaupt beide Verbindungen als Dicarbonsäuren auffassen will (vgl. S. 687), lediglich die Structurformel:

$$CO_2H \cdot CH : CH \cdot CO_2H$$

übrig, die, wie schon S. 680 erwähnt, zwei räumlich verschiedene Configurationen annehmen kann und daher eine Erklärung der Isomerie auf Grund der stereochemischen Theorie ermöglicht.

Wie die zwei räumlich verschiedenen Configurationen auf die beiden Säuren zu vertheilen sind, ergiebt sich sofort, wenn man die merkwürdigste Seite in ihrem chemischen Verhalten — die wechselseitige Ueberführung in einander — in Betracht zieht. Aus den unten mitgetheilten Beobachtungen geht deutlich hervor, dass nur die Maleïnsäure zur Bildung eines inneren Anhydrids befähigt ist, dass dagegen die Fumarsäure die in der Hydratform beständigere Säure ist. Da nun die cis-Form (vgl. S. 680) die beiden Carboxylgruppen offenbar in der zur Anhydrisirung günstigsten Stellung enthält, da andererseits die cis-trans-Form — infolge der grösseren Nähe der einander anziehenden Gruppen von entgegengesetztem Charakter (Wasserstoff und Carboxyl) — offenbar unter den beiden Säurehydraten die „begünstigte Configuration" (vgl. S. 84) darstellt, so ist in folgender Weise zu formuliren:

$$\begin{array}{c} CO_2H-C-H \\ \quad \| \\ \quad H-C-CO_2H \end{array} \qquad \begin{array}{c} H-C-CO_2H \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{array}.$$

Fumarsäure — Maleïnsäure

Um die Schreibweise solcher „Raumformeln" noch mehr zu vereinfachen und um sie von Structurformeln, die nichts über die räumliche Atomgruppirung sagen sollen, in auffälliger Weise verschieden erscheinen zu lassen, möge fortan in solchen Fällen das System von zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen in Raumformeln durch das Zeichen:

$$\begin{array}{c} -\!\!-\;|\!-\!\!-\!\!- \\ -\!\!-\!\!-\;|\;-\!\!- \end{array}$$

ausgedrückt werden. Wir haben dann die beiden Configurationsbilder:

$$\begin{array}{l} CO_2H-\!\!-\!\!-\,|\!-\!\!-\!\!-H \\ H\;-\!\!-\!\!-\,|\,-\!\!-CO_2H \end{array} \qquad \begin{array}{l} H-\!\!-\!\!-\;|\;-\!\!-CO_2H \\ H-\!\!-\!\!-\;|\;-\!\!-CO_2H \end{array}.$$

Fumarsäure — Maleïnsäure

Dass Fumarsäure beim Erhitzen für sich oder mit wasserentziehenden Mitteln in Wasser und Maleïnsäureanhydrid gespalten wird, ist schon erwähnt (S. 682). Aber auch wenn man die Anhydridbildung durch Reactionen bewirkt, die nicht höhere Temperatur als 100° erfordern —Einwirkung von Fumarsäurechlorid auf fumarsaures Silber, Digestion von Fumarsäure mit Acetylchlorid in Gegenwart von Essigsäure —, so erhält man nicht ein besonderes Anhydrid der Fumarsäure, sondern ebenfalls Maleïnsäureanhydrid[1].

[1] Vgl. W. H. Perkin, Ber. **14**, 2545 (1881); **15**, 1072 (1882). — Anschütz u. Bennert, Ber. **15**, 640 (1882). Ann. **254**, 155 (1889).

Durch Vermittelung des Anhydrids kann also Fumarsäure in Maleïnsäure übergeführt werden.

Sehr mannigfaltiger Art sind die Processe, durch welche umgekehrt Maleïnsäure in Fumarsäure verwandelt wird. Erhitzt man Maleïnsäure nur einige Grade über ihren Schmelzpunkt, so geht sie nach und nach in Fumarsäure über, die sich bei dieser Temperatur in Krystallen abscheidet[1,9]. Concentrirte Salzsäure[2] bewirkt reichliche Umlagerung schon bei 10°, rauchende Bromwasserstoffsäure[3,4] schon bei 0°, starke Jodwasserstoffsäure bei einmaligem Aufkochen[4]. Maleïnsäureester gehen beim Erwärmen mit Jod zum grössten Theil in Fumarsäureester über[5]; Maleïnsäureanhydrid liefert beim Destilliren mit Phosphorpentachlorid Fumarsäurechlorid[6]. Durch Addition von Ammoniak liefert das Anhydrid Maleïnaminsäure $CO_2H \cdot CH:CH \cdot CONH_2$, welche zwar durch wässrige Alkalien zu Maleïnsäure, durch alkoholisches Kali aber zu Fumarsäure verseift wird[7]. Beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf etwa 130° tritt Umwandlung von Maleïnsäure in Fumarsäure ein[8,9,10]; Gegenwart von manchen Säuren begünstigt die Umwandlung (z. B. Salpetersäure), andere Säuren (z. B. Schwefelsäure) wirken wiederum verzögernd[10].

Die Umwandlungsprocesse der Maleïnsäure in Fumarsäure hat kürzlich Skraup[10] in umfassender Weise untersucht und quantitativ verfolgt; er stellte für viele Fälle fest, dass die Maleïnsäure neben der Umlagerung noch eine anderweitige Veränderung erleidet, wie dies für einzelne Fälle schon vorher bekannt war. Wenn z. B. die Umlagerung durch Chlor- oder Bromwasserstoff bewirkt wird, so geht ein Theil der Maleïnsäure in Chlor- bezw. Brombernsteinsäure über; bei der Umlagerung durch Jodwasserstoff wird unter Jodabscheidung Bernsteinsäure gebildet; während ein Theil der Maleïnsäure durch Erhitzen mit Wasser Fumarsäure liefert, geht ein anderer Theil in Aepfelsäure über, eine vollständige Ueberführung in Fumarsäure ist nicht möglich. In diesen Processen, welche neben der Umlagerung sich abspielen, erblickt nun Skraup geradezu die Ursache der Umlagerung; er nimmt an, dass sie durch katalytische Wirkung einen Theil der Maleïnsäure zum Uebergang in Fumarsäure veranlassen. Der Eintritt gewisser chemischer Processe in dem Medium, das die Maleïnsäure enthält, soll diejenigen Maleïnsäuremoleküle, welche zwar selbst an jenen Processen nicht theilnehmen, doch

[1] Pelouze, Ann. **11**, 266 (1834). — Skraup, Monatsh. **12**, 117 (1891).
[2] Anschütz, Ann. **254**, 175 (1889). [3] Fittig u. Dorn, Ann. **188**, 91 (1877).
[4] Kekulé, Ann. Suppl. **1**, 134 (1861).
[5] Anschütz, Ber. **12**, 2282 (1879). Ann. **239**, 181 Anm. (1887). — Skraup, Monatsh. **12**, 144 (1891).
[6] Perkin, Ber. **14**, 2548 (1881). [7] Anschütz, Ann. **259**, 138 (1890).
[8] Semenoff, Bull. **46**, 816 (1886).
[9] Tanatar, Ber. **23c**, 433 (1890). Ann. **273**, 32 (1892).
[10] Skraup, Monatsh. **12**, 107 (1891).

noch beeinflussen und zwar derart beeinflussen, dass sie die labile cis-Configuration mit der stabilen cis-trans-Configuration vertauschen.

Zu Gunsten dieser Anschauung sprechen namentlich einige weitere Beobachtungen SKRAUP's. Schwefelwasserstoff lässt bei mittlerer Temperatur eine Maleïnsäurelösung fast unverändert; wenn aber gewisse Schwermetallsalze der Maleïnsäure, z. B. das Kupfersalz, durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden, so wird eine beträchtliche Menge Fumarsäure gebildet. Man könnte denken, dass schon bei der Salzbildung eine theilweise Umwandlung eintritt; allein maleïnsaures Silber liefert bei der Zersetzung mit Salzsäure lediglich Maleïnsäure zurück, bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff dagegen neben Maleïnsäure eine nicht unbedeutende Menge Fumarsäure. Es scheint demnach, dass gerade der bei der Schwefelwasserstoffzersetzung eintretende chemische Process in gewissen Fällen die Umlagerung herbeiführen hilft. — Wie Schwefelwasserstoff, so wirkt auch Schwefeldioxyd für sich auf Maleïnsäure wenig ein; auch wenn man Wasser mit Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd sättigt und diese Lösung, nachdem sich die Reaction zwischen den beiden Gasen abgespielt hat, auf Maleïnsäure wirken lässt, wird nur wenig Fumarsäure gebildet. Wenn man dagegen eine Maleïnsäurelösung mit den beiden Gasen sättigt und dann erwärmt, so dass sich die Reaction zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in Gegenwart von Maleïnsäure vollzieht, so wird reichlich Fumarsäure gebildet.

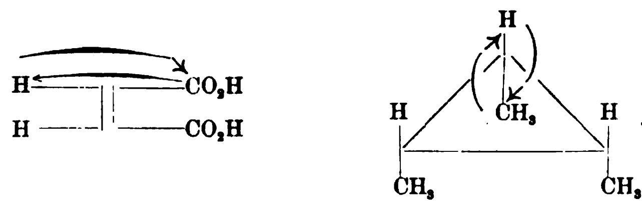
Hiernach scheint es wirklich, als ob gewisse chemische Processe, die sich in einem Maleïnsäure enthaltenden Medium abspielen, — gleichsam durch eine Resonanzwirkung — in den Maleïnsäuremolecülen Schwingungen erzeugen oder vielmehr bereits stattfindende Schwingungen derart verstärken, dass ein Umschlag aus der labilen in die stabile Configuration vor sich geht. SKRAUP[1] denkt sich daher die freie Rotation zweier Kohlenstoffatome bei der Doppelbindung nicht ganz aufgehoben (vgl. S. 85), nimmt vielmehr an, dass stets Schwingungen um die Verbindungsaxe der beiden Kohlenstoffatome stattfinden; diese Schwingungen werden in der Regel geringe Elongation haben, so dass das System auch in der unbegünstigten maleïnoïden Configuration fixirt bleibt; durch nebenher laufende chemische Processe aber können die Schwingungen mächtig verstärkt werden, und wenn sie einmal einen Ausschlag von mehr als 90° erreichen, so wird das System nicht mehr in die Ruhelage der unbegünstigten maleïnoïden Configuration zurückkehren, sondern um die Ruhelage der begünstigten fumaroïden Configuration schwingen, d. h. es wird Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure erfolgen[2].

Diese Erklärung hat den Mangel, dass ihre Ausdehnung auf analoge Umwandlungsprocesse, wie sie bei den stereoisomeren Derivaten gesättigter Ringe (vgl. die Thioaldehyde, S. 421 ff.) beobachtet sind, nicht gut angängig ist. Die Umwandlung des α-Trithioacetaldehyds in den β-Trithioacetaldehyd z. B. ist offenbar im Sinne der stereochemischen Anschauungen ein Vorgang, welcher dem Uebergang von Maleïnsäure in Fumarsäure durchaus entspricht: in beiden Fällen wird die labile Cis-

[1] Monatsh. **12**, 146 (1891).

[2] Einen ähnlichen Erklärungsversuch vgl. bei WERNER, Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz (Zürich, 1891), S. 14. — Vgl. auch zur Theorie solcher Umlagerungen DELISLE, Ann. **269**, 97 (1891).

Configuration verlassen, die stabile cis-trans-Configuration aufgesucht. Man wird daher auch eine Erklärung suchen müssen, welche alle derartigen Processe auf gleichartige Ursachen zurückführt; nimmt man den SKRAUP'schen Gedanken an, dass die Umänderung der Configuration durch Verstärkuug von schon vorher im Molecül stattfindenden Schwingungen veranlasst wird, so wird man lieber diese Schwingungen den einwerthigen Radicalen zuschreiben, welche durch Vertauschung ihrer Plätze den Uebergang der einen Configuration in die andere bewirken können:



Man suchte früher[1] die Umwandlung von cis-Modificationen der ungesättigten Verbindungen in cis-trans-Modificationen durch die intermediäre Bildung gesättigter Verbindungen zu erklären, welche durch Additions-Reactionen entstehen, dann infolge der freien Drehbarkeit bei einfacher Bindung ihre Configuration ändern und nun durch Wiederabspaltung der vorher aufgenommenen Elemente die ursprüngliche Verbindung in einer anderen Configuration erzeugen sollten. Gegen diese Erklärung sind so schwerwiegende Bedenken[2] geltend gemacht worden, dass sie heute wohl kaum noch aufrecht zu erhalten ist.

Zur Prüfung der stereochemischen Erklärung für die Isomerie der Fumarsäure und Maleïnsäure wird sich ferner bei der Besprechung ihrer Halogenadditions- und Substitutionsprodukte (vgl. S. 734 ff.) und der Weinsäuren (vgl. Kap. 30) Gelegenheit bieten. Von anderen Erklärungsversuchen wird zur Zeit nur noch der folgende in der Literatur vertheidigt.

ANSCHÜTZ[3] drückt die Isomerie der beiden Säuren durch die Structurformeln:

```
CH—CO·OH                      /OH
|                       CH—C<—OH
CH—CO·OH                ||    \
                        ||     >O
                        CH—CO/
Fumarsäure              Maleïnsäure
```

aus, fasst demnach nur die Fumarsäure als wahre Dicarbonsäure, die Maleïnsäure aber als ein γ-Dioxylacton auf. Mit Hülfe dieser Formeln gelingt es ihm, das Verhalten der beiden Isomeren auch auf dem Boden der älteren Structurtheorie in ziemlich plausibler Weise zu interpretiren; schwer verständlich bleibt freilich namentlich der Uebergang von Maleïnsäureestern in Fumarsäureester durch Jod; ferner ist nicht einzusehen, warum nicht auch für die entsprechende gesättigte Dicarbonsäure —

[1] WISLICENUS, Abhdlgn. d. königl. sächs. Gesellsch. d. Wiss. **24**, 30 ff. (1887). — Vgl. auch C. LIEBERMANN, Ber. **23**, 2513 Anm. (1890).

[2] MICHAEL, J. pr. [2] **38**, 21 (1888). — ANSCHÜTZ, Ann. **254**, 168 (1889). — FITTIG, Ann. **259**, 30 (1890). — SKRAUP, Monatsh. **12**, 107 (1891).

[3] Ann. **239**, 170 (1887); **254**, 168 (1889). — Vgl. ROSER, Ber. **15**, 2348 (1882).

die Bernsteinsäure — ein isomeres Dioxylacton existirt, das zu ihr in derselben Beziehung steht, wie die Maleïnsäure zur Fumarsäure[1].

Allein selbst wenn man für den vorliegenden Isomeriefall und ähnliche Fälle in der Gruppe der Dicarbonsäuren eine solche Erklärung zulässt, so ist damit nicht viel gewonnen; denn diese Erklärung ist eben nur für eine beschränkte Zahl jener täglich häufiger beobachteten Isomerie-Erscheinungen anwendbar, welche die stereochemische Theorie in ihrer Gesammtheit durch den Unterschied zwischen cis- und cis-trans-Configuration zu deuten vermag. Die gleichen Beziehungen, wie zwischen Fumar- und Maleïnsäure, finden wir auch bei ungesättigten Monocarbonsäuren — Crotonsäure und Isocrotonsäure (vgl. S. 496—504), Zimmtsäure und Allozimmtsäure —, bei den Trithioaldehyden (vgl. S. 421—423), bei Halogenderivaten ungesättigter Kohlenwasserstoffe (vgl. Tolandichloride, Bd. II), kurz in den verschiedensten Körperklassen wieder; überall haben wir die Existenz zweier isomerer Modificationen — einer schwerer löslichen, höherschmelzenden und einer leichter löslichen, niedriger schmelzenden —, von denen sich die eine in der Regel als stabiler erweist, da sie aus der anderen durch den Einfluss der Wärme oder durch Umlagerung bewirkende chemische Agentien entsteht[2]. Die Existenz zweier Isomeren und die grössere Beständigkeit der einen Modification wird in allen Fällen von der stereochemischen Theorie auf die gleiche Ursache zurückgeführt. Ein grosses Gebiet von Erscheinungen, deren Analogie dem unbefangenen Beobachter sofort auffällt, die aber dem Theoretiker, der die Erörterung der räumlichen Atomlagerung perhorrescirt, ohne Zusammenhang und grösstentheils ohne Erklärung bleiben, wird zusammengefasst; und jede einzelne Erscheinung kann als nothwendige Consequenz einer und derselben einfachen und leicht fasslichen Vorstellung über den räumlichen Bau der Molecüle dargestellt werden. Das Verdienst, die Anwendbarkeit der Ideen van't Hoff's zum Verständniss dieser heute schon in grosser Zahl bekannten und stets sich mehrenden Thatsachen nachdrücklich betont zu haben, gebührt Wislicenus und Baeyer. Unter allen sonst vorgebrachten Erklärungsversuchen lehrt kein einziger auf gleich einfache und gleich umfassende Weise die beobachteten Thatsachen verstehen.

Die höheren ungesättigten γ-Dicarbonsäuren können theils wahre Homologe der Fumarsäure bezw. Maleïnsäure sein, wie:

[1] Einen Einwand gegen die Dioxylactonformel der Citraconsäure, welche jedenfalls der Maleïnsäure analog aufzufassen ist (S. 690), vgl. ferner bei Delisle, Ann. **269**, 96 (1891).

[2] Unter Berücksichtigung dieser Analogie bezeichnet man häufig, da Fumar- und Maleïnsäure den längst gekannten Isomeriefall dieser Art darstellen, von zwei in ähnlichen Beziehungen zu einander stehenden Isomeren die schwerer lösliche stabilere Modification als „fumaroïd“, die leichter lösliche labilere Modification als „maleïnoïd“.

$$\begin{array}{c} CH_3-C-CO_2H \\ \| \\ CO_2H-C-H \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3-C-CO_2H \\ | \\ CH_3-C-CO_2H \end{array},$$

Methylfumarsäure   Dimethylmaleïnsäure

ihre Doppelbindung also zwischen den beiden die Carboxylgruppen trennenden Kohlenstoffatomen enthalten (Gruppe A). Oder ihre Doppelbindung kann sich ausserhalb der von den beiden Carboxylgruppen begrenzten Kette befinden, so zwar dass entweder eines der zwischenliegenden Kohlenstoffatome noch direct an der Doppelbindung betheiligt ist (Gruppe B), wie in der Säure:

$$\begin{array}{l} CH_2{=}C-CO_2H \\ \qquad\;\, | \\ \qquad CH_2-CO_2H \end{array},$$

Methylenbernsteinsäure

oder dass die Doppelbindung in einer Seitenkette entfernt von diesem Kohlenstoffatom sich befindet (Gruppe C), wie in der Säure:

$$\begin{array}{l} CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ \qquad\qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\qquad\qquad CH_2\cdot CO_2H \end{array}.$$

Allylbernsteinsäure

Die Säuren der Gruppen A und B stehen zu einander durch gegenseitige Ueberführbarkeit in sehr nahen Beziehungen, die bei Besprechung der γ-Dicarbonsäuren von der Zusammensetzung $C_5H_6O_4$ gleich hervortreten werden.

Solcher Säuren kann es drei Isomere geben:

$$\begin{array}{l} CH_2{=}C-CO_2H \\ \qquad\;\, | \\ \qquad CH_2-CO_2H \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3-C-CO_2H \\ \| \\ CO_2H-C-H \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3-C-CO_2H \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{array},$$

Methylenbernsteinsäure (Itaconsäure)   Methylfumarsäure (Mesaconsäure)   Methylmaleïnsäure (Citraconsäure)

und wir kennen in der That drei Säuren von dieser Zusammensetzung — **Itaconsäure, Citraconsäure** und **Mesaconsäure** —, in denen allen das Kohlenstoffskelett:

$$\begin{array}{l} C-C-C \\ \quad\;\, | \\ \quad\; C-C \end{array}$$

anzunehmen ist, da sie alle durch Wasserstoffzufuhr in Brenzweinsäure (Methylbernsteinsäure, vgl. S. 665):

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-CO_2H \\ \qquad\quad\; | \\ \qquad\quad CH_2-CO_2H \end{array}$$

übergeführt werden können.

Den Ausgangspunkt zur Gewinnung dieser Säuren bietet die Citronensäure; wenn man Citronensäure für sich möglich rasch erhitzt, so erhält man ein Destillat, das die Anhydride der Itaconsäure und Citraconsäure enthält; da das Itaconsäureanhydrid bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Citraconsäureanhydrid verwandelt wird, so kann man durch Fractionirung jenes Destillats unter Atmosphärendruck leicht reines Citraconsäureanhydrid in erheblichen Mengen darstellen; die Reaction[1] erklärt sich durch folgende Gleichungen:

---

[1] Vgl. Anschütz, Ber. **13**, 1541 (1880).

$$\begin{array}{l} CH_2-CO_2H \\ | \\ C\begin{cases} OH \\ CO_2H \end{cases} \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_2-CO_2H \\ | \\ C-CO_2H \\ \| \\ CH-CO_2H \end{array} = H_2O + CO_2 + \begin{cases} \begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \qquad\qquad >O \\ C---CO \\ \| \\ CH_2 \end{array} \\ \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C---CO \\ \| \qquad\qquad >O \\ CH-CO \end{array} \end{cases}$$

Citronensäure — Aconitsäure — Ita- bezw. Citraconsäureanhydrid

Das Citraconsäureanhydrid bezw. die daraus durch Hydratation in der Kälte erhältliche Citraconsäure kann nun zur Darstellung der beiden mit der Citraconsäure isomeren Säuren dienen; erhitzt man es mit Wasser längere Zeit auf 150°, so erhält man Itaconsäure; engt man aber die mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzte Lösung der Citraconsäure ein, so erhält man Mesaconsäure; viel glatter wird Citraconsäure in Mesaconsäure umgewandelt, wenn man sie in wenig reinen Aethers löst, diese Lösung mit soviel Chloroform versetzt, dass noch keine Abscheidung erfolgt, und nun nach Zusatz von wenig Brom dem Lichte aussetzt.

Wie die drei Formeln auf die drei Säuren zu vertheilen sind, ergiebt sich aus der Constitution ihrer Additionsprodukte. Es lässt sich zeigen (vgl. S. 738—739), dass die durch Addition von Bromwasserstoff an Itaconsäure entstehende Brombrenzweinsäure die Structur:

$$\begin{array}{l} CH_2Br-CH-CO_2H \\ \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad CH_2-CO_2H \end{array}$$

besitzt, dass dagegen das Verhalten der Bromadditionsprodukte der Citraconsäure und Mesaconsäure sich gut erklärt, wenn man beiden die Structurformel:

$$\begin{array}{l} CH_3-CBr-CO_2H \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CHBr-CO_2H \end{array}$$

zuertheilt. Demnach ist die Itaconsäure als Methylenbernsteinsäure aufzufassen, während Citraconsäure und Mesaconsäure zu einander im Verhältniss von Maleïnsäure und Fumarsäure stehen, was auch durch ihr Verhalten in jeder Beziehung bestätigt wird; da Mesaconsäure schwer löslich ist, kein eigenes Anhydrid zu bilden vermag, vielmehr in das Anhydrid der Citraconsäure übergeht, da umgekehrt Citraconsäure sehr leicht löslich ist und durch Behandlung mit Säuren (vgl. oben) sich in Mesaconsäure verwandelt, so ist die Mesaconsäure als Methylfumarsäure, die Citraconsäure als Methylmaleïnsäure anzusprechen. Die Uebergänge der Citra- und Mesaconsäure in einander beruhen danach auf der Aenderung der räumlichen Gruppirung, die Uebergänge der Ita- und Citraconsäure in einander auf Verschiebung der Doppelbindung.

Für die Gewinnung homologer, einfach alkylirter Säuren vom Typus:

$$\begin{array}{l} R\cdot CH{=}C-CO_2H \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2-CO_2H \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} R\cdot CH_2-C-CO_2H \\ \qquad\qquad \| \\ \qquad\qquad CH\cdot CO_2H \end{array}$$

Alkylitaconsäure — Alkylfumarsäure, Alkylmaleïnsäure

stehen die folgenden Methoden zu Gebot:

1. Wenn man die Monoalkylderivate des Acetessigesters $\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad R \end{array}$

durch Einwirkung von Brom in Dibromderivate überführt und letztere mit alkoholischem Kali zersetzt[1], so erhält man durch eine merkwürdige Reaction, deren einzelne Phasen noch nicht klargelegt sind, Homologe der Fumarsäure (DEMARÇAY's Oxytetrinsäure, Oxypentinsäure etc.), z. B. aus dem Dibromderivat

des Methylacetessigesters: $\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH-CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \quad | \\ CO-CH_3 \end{array}$ die Mesaconsäure: $\begin{array}{l} CH_3 \cdot C-CO_2H \\ \quad \| \\ CH-CO_2H \end{array}$,

des Aethylacetessigesters: $\begin{array}{l} C_2H_5 \cdot CH-CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \quad | \\ CO-CH_3 \end{array}$ die Aethylfumarsäure: $\begin{array}{l} C_2H_5 \cdot C-CO_2H \\ \quad \| \\ CH-CO_2H \end{array}$

etc.

2. Aus den Estern der Alkylparaconsäuren, deren Entstehung aus Aldehyden, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid S. 490 geschildert ist, erhält man durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat und Verseifen des Reactionsproduktes Homologe der Itaconsäure[2], z. B. aus

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH-CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ \quad | \qquad\qquad CH_2-CO \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad O\text{————————} \end{array} \quad : \quad \begin{array}{l} (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : C-CO_2H \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad CH_2-CO_2H \end{array};$$

Isobutylparaconsäure ... Isobutylitaconsäure

in geringer Menge bilden sich die ungesättigten Dicarbonsäuren auch bei der Destillation der Alkylparaconsäuren.

3. Von den durch Combination der α-Halogenfettsäureester mit Malonsäureester bezw. Alkylmalonsäureestern erhältlichen Tricarbonsäureestern kann man auf verschiedenen Wegen zu Homologen der Fumarsäure bezw. Maleïnsäure gelangen[3], z. B. wenn man sie zunächst chlorirt:

$$C_2H_5 \cdot C \begin{cases} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{cases} \atop CH_2-CO_2 \cdot C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5 \cdot C \begin{cases} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{cases} \atop CHCl-CO_2 \cdot C_2H_5,$$

dann den chlorirten Ester mit Salzsäure verseift (vgl. die Bildung der Fumarsäure S. 681):

$$C_2H_5 \cdot C \begin{cases} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{cases} \atop CHCl-CO_2 \cdot C_2H_5 + 3H_2O = \begin{array}{l} C_2H_5 \cdot C-CO_2H \\ \quad \| \\ CH-CO_2H \end{array} + 3C_2H_6O + CO_2 + HCl.$$

Diese Monoalkylderivate der Fumarsäure, Maleïnsäure und Itaconsäure[4] zeigen zu einander im Allgemeinen analoge Beziehungen, wie sie zwischen Fumar- und Maleïnsäure, Ita-, Citra- und Mesaconsäure bestehen. Hervorgehoben sei, dass die Homologen der Maleïnsäure im Gegensatz zu den Homologen der Fumarsäure und Itaconsäure mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind, indem sie sich in Wasser und Anhydrid spalten, dass ferner die Maleïnsäurehomologen, in Chloroformlösung

---

[1] DEMARÇAY, Ann. ch. [5] **20**, 448 (1880). — BEILSTEIN, Handb. d. org. Chemie (Hamburg u. Leipzig, 1886), I, 561. — GORBOW, Ber. **21c**, 180 (1888). — CLOËZ, Compt. rend. **110**, 583 (1890). Bull. [3] **3**, 602 (1890). — WALDEN, Ber. **24**, 2033 (1891). — MICHAEL, J. pr. [2] **44**, 130 Anm. (1891). — SSEMJONOW, Ber. **25c**, 161 (1892).

[2] ROSER, Ber. **15**, 294 (1882). — FITTIG u. FROST, Ann. **226**, 363 (1884). — FITTIG, Ber. **20**, 3179 (1887). Ann. **255**, 14 (1889); **256**, 50 (1889).

[3] BISCHOFF, Ber. **23**, 3420 (1890); **24**, 2008 (1891).

[4] Vgl. FITTIG, Ber. **26**, 43 (1893).

Tabelle Nr. 38.

Formel	Name	Structur des mit den beiden Carboxylgruppen verbundenen Restes.	Schmelzpunkt des Säurehydrats	Schmelzpunkt des Anhydrids	Siedepunkt des Anhydrids	Dissociations-Constante K
$C_4H_4O_4$	Fumarsäure [1.2]	$CH{=}CH$	—	—	—	0·093
$C_4H_4O_4$	Maleïnsäure [1.2]	$CH{=}CH$	130°	53°	202°	1·170
$C_5H_6O_4$	Mesaconsänre [2—16.22.25.28.30.53.54.60—62]	$CH_3\cdot C{=}CH$	202—204°	—	—	0·0794
$C_5H_6O_4$	Citraconsäure [2—11.15.17—21.23 26.53.54.59—62]	$CH_3\cdot C{=}CH$	91°	+7°	213—214°	0·340
$C_5H_6O_4$	Itaconsäure [2.3.5.6.8.10.18.25.26—33.52.60—62]	$CH_2{=}C\cdot CH_2$	161°	68°	139—140° (bei 30 mm)	0·012
$C_6H_8O_4$	Aethylfumarsäure [12.15.16.34.35.55]	$C_2H_5\cdot C{=}CH$	195—196°	—	—	0·094
$C_6H_8O_4$	Aethylmaleïnsäure [15.16.34.35.55]	$C_2H_5\cdot C{=}CH$	100—101°	flüss.	229°	0·238
$C_6H_8O_4$	Methylitaconsäure [16.34.35.55]	$CH_3\cdot CH{=}C\cdot CH_2$	166—167°	—	—	0·0095
$C_6H_8O_4$	Pyrocinchonsäure [16.28.35—42.56.59]	$CH_3\cdot C{=}C\cdot CH_3$	—	96°	223°	0·0108
$C_7H_{10}O_4$	Propylfumarsäure [12.16.55.58]	$C_2H_5\cdot CH_2\cdot C{=}CH$	174—175°	—	—	0·093
$C_7H_{10}O_4$	Propylmaleïnsäure [55.58]	$C_2H_5\cdot CH_2\cdot C{=}CH$	93—95°	—	243—245°	—
$C_7H_{10}O_4$	Aethylitaconsäure [55.58]	$C_2H_5\cdot CH{=}C\cdot CH_2$	164—165°	—	—	—
$C_7H_{10}O_4$	Isopropylfumarsäure [12]	$(CH_3)_2CH\cdot C{=}CH$	186—187°	—	—	—
$C_7H_{10}O_4$	Teraconsäure [43—45.57.62]	$(CH_3)_2C{=}C\cdot CH_2$	161—163°	flüss.	270—280°	—
$C_7H_{10}O_4$	Methyläthylmaleïnsäure [15.35.56.59]	$C_2H_5\cdot C{=}C\cdot CH_3$	—	flüss.	236—237°	0·0097
$C_7H_{10}O_4$	Allylbernsteinsäure [16.46]	$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH\quad CH_2$	92—93°	flüss.	ca. 250°	0·0109

$C_8H_{12}O_4$	Isobutylfumarsäure[12.16]	$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C\diagup CH\diagup$	184—185°	—	—	0·093
$C_8H_{12}O_4$	Propylitaconsäure[47]	$C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH-C\diagup\cdot CH_2\diagup$	159°	–	—	—
$C_8H_{12}O_4$	Xeronsäure[26.38.48]	$C_2H_5\cdot C\diagup-C\diagup\cdot C_2H_5$	—	flüss.	242°	—
$C_8H_{12}O_4$	Methylallylbernsteinsäure[51] Para-	$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH\diagup-CH\diagup\cdot CH_3$	147—148°	—	—	0·0243
$C_8H_{12}O_4$	„ Meso-	$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH\diagup-CH\diagup\cdot CH_3$	86—87°	—	—	0·0233
$C_9H_{14}O_4$	Isobutylitaconsäure[49—50.62]	$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH=C\diagup\cdot CH_2\diagup$	160—165°	—	—	—
$C_9H_{14}O_4$	Aethylallylbernsteinsäure[16.51] Para-	$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH\diagup-CH\diagup\cdot C_2H_5$	163—166°	—	—	0·0269
$C_9H_{14}O_4$	„ Meso-	$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH\diagup-CH\diagup\cdot C_2H_5$	108—111°	–	—	0·0359

Citate zu der Tabelle Nr. 38: [1] Vgl. d. Citate auf S. 680—687. — [2] Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 380 (1889). — [3] Gottlieb, Ann. **77**, 265 (1851). — [4] Baup, Ann. **81**, 96 (1852). — [5] Swarts, Jb. **1873**, 579. — [6] Aarland, J. pr. [2] **6**, 256 (1873); **7**, 142 (1873). — [7] Fittig u. Prehn, Ann. **188**, 42 (1877). — [8] Fittig u. Landolt, ebenda, 71. — [9] Kekulé, Ann. Suppl. **2**, 94 (1862). — [10] Anschütz u. Petri, Ber. **13**, 1539 (1880); **14**, 1634, 2784 (1881). — [11] Perkin, ebenda, 2540. — [12] Demarçay, Ann. ch. [5] **20**, 433 (1880). — [13] Gorbow, Ber. **21c**, 180 (1888). — [14] Cloëz, Compt. rend. **110**, 583 (1890) Bull. [3] **3**, 602 (1890). — [15] Bischoff, Ber. **23**, 1934, 3421 (1890). — [16] Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **8**, 459, 463, 494 ff. (1891). — [17] Lassaigne, Ann. ch. [2] **21**, 100 (1822). — [18] Crasso, Ann. **34**, 53 (1840). — [19] Engelhardt, Ann. **70**, 246 (1849). — [20] Wilm, Ann. **141**, 28 (1866). — [21] Morawski, J. pr. [2] **12**, 369 (1875). — [22] Morawski, ebenda, 392. — [23] Kämmerer, Ann. **148**, 325 (1868). — [24] Dumas, Ann. **8**, 17 (1833). — [25] Otto, Ann. **127**, 181 (1863). — [26] Fittig, Ann. **188**, 59 (1877). — [27] Fittig, Ann. **255**, 15 (1889). — [28] Delisle, Ber. **24**, 3621 (1891). Ann. **269**, 74 (1891). — [29] Baup, Ann. **19**, 29 (1836). — [30] Pebal, Ann. **78**, 129 (1851); **98**, 94 (1856). — [31] Markownikow u. v. Purgoldt, Ztschr. Chem. **1867**, 264. — [32] Markownikow, Ber. **13**, 1844 (1880). — [33] Claus u. Lischke, Ber. **14**, 1090 (1881). — [34] Fraenkel, Ann. **255**, 33, 36, 42 (1889). — [35] Bischoff, Ber. **24**, 2008 (1891). — [36] Weidel u. Schmidt, Ann. **173**, 107 (1874). Ber. **12**, 1151 (1879). — [37] Weidel u. Brix, Monatsh. **3**, 608 (1882). — [38] Roser, Ber. **15**, 1318, 2012 (1882). — [39] Otto u. Beckurts, Ber. **18**, 825 (1885). — [40] Bischoff u. Rach, Ann. **234**, 43, 78 (1886). — [41] Bischoff u. Voit, Ber. **23**, 644 (1890). — [42] Fittig u. Parker, ebenda, 1535. — [43] Fittig u. Geisler, Ann. **208**, 50 (1881). — [44] Roser, Ber. **15**, 294 (1882). Ann. **220**, 254 (1883). — [45] Fittig u. Frost, Ann. **226**, 363 (1884). — [46] Hjelt, Ber. **16**, 334 (1883). — [47] A. Schmidt, Ann. **255**, 84 (1889); **256**, 106 (1889). — [48] Otto, Ann. **239**, 272 (1887). — [49] Schalk, Ann. **255**, 107 (1889). — [50] Kraenker, Ann. **256**, 97 (1889). — [51] Hjelt, Ber. **22**, 2906 (1889); **25**, 488 (1892). — [52] Béhal, Ann. ch. [6] **16**, 366 (1888). — [53] Angeli, Ber. **24**, 1303 (1891). — [54] Bassett, Journ. Soc. **59**, 978 (1891). — [55] Ssemjonow, Ber. **25c**, 161 (1892). — [56] Fittig u. Parker, Ann. **267**, 204 (1891). — [57] Schleicher, Ann. **267**, 128 (1891). — [58] Fittig u. Glaser, Ber. **24**, 86 (1891). — [59] Michael u. Tissot, J. pr. [2] **46**, 290, 300, 303, 382 (1892). — [60] Knops, Ann. **248**, 175 (1888). — [61] Perkin, Journ. Soc. **53**, 576 (1888). — [62] Fittig, Ber. **26**, 43 (1893).

mit wenig Brom versetzt und dann dem Lichte ausgesetzt, in Fumarsäurehomologe übergehen, und dass die Maleïnsäure- und Fumarsäurehomologen durch Kochen mit Natronlauge in Itaconsäurehomologe verwandelt werden.

Sehr eigenthümliche Verhältnisse sind für die an den beiden, zwischen den Carboxylgruppen befindlichen Kohlenstoffatomen alkylirten Säuren:

$$\begin{array}{l} R\cdot C-CO_2H \\ \quad\| \\ R\cdot C-CO_2H \end{array}$$

festgestellt. Diese Säuren nämlich konnten bisher nicht als Hydrate, wohl aber als Anhydride, wie

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C-CO \diagdown \\ \quad\;\|\qquad\quad O, \\ CH_3\cdot C-CO \diagup \end{array}$$

— demnach selbstverständlich in der maleïnoïden Configuration — erhalten werden. Durch Vereinigung der Anhydride mit Basen erhält man ihre Salze; wenn man aber letztere durch Mineralsäuren wieder zersetzt, so tritt sogleich bei der Abscheidung der Säure wieder die Anhydrisirung ein. Der in der Bernsteinsäuregruppe schon beobachtete Einfluss der Alkylgruppen auf die Leichtigkeit der Anhydridbildung (vgl. S. 665) zeigt sich hier in erhöhtem Grade. Die Versuche, zweifach alkylirte Fumarsäuren herzustellen, haben nicht zu dem gewünschten Resultat geführt[1].

Solcher zweifach alkylirter Maleïnsäuren hat man die folgenden kennen gelernt:

Dimethylmaleïnsäure oder **Pyrocinchonsäure** ist zuerst als Abbauprodukt des Cinchonins erhalten, entsteht ferner bei der Oxydation des Terpentinöls, aus α_2-Dichlorpropionsäure $CH_3\cdot CCl_2\cdot CO_2H$ durch Einwirkung von molecularem Silber, aus den beiden Dimethylbernsteinsäuren (vgl. S. 666) durch Behandlung mit Brom, aus Dimethyläpfelsäure durch Erhitzen, durch Condensation von Brenztraubensäure mit bernsteinsaurem Natrium:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CO_2H \\ \qquad + \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{array} = \begin{array}{l} CH_3\cdot C\cdot CO \diagdown \\ \qquad\quad\|\qquad\; O \\ CH_3\cdot C\cdot CO \diagup \end{array} + 2H_2O + CO_2$$

und liefert durch Reduction die beiden Dimethylbernsteinsäuren. Merkwürdigerweise lässt sich Pyrocinchonsäureanhydrid nicht mit Brom vereinigen, während Chlor leicht unter Bildung von Dimethyldichlorbernsteinsäureanhydrid aufgenommen wird.

Diäthylmaleïnsäure oder **Xeronsäure** entsteht als Anhydrid durch Zersetzung des Citraconsäureanhydrids bei längerem Sieden, ist daher unter den Destillationsprodukten der Citronensäure enthalten und ist ferner aus α_2-Dibrombuttersäure $CH_3\cdot CH_2\cdot CBr_2\cdot CO_2H$ durch Einwirkung von molecularem Silber, sowie aus Diäthylbernsteinsäure durch Behandlung mit Brom gewonnen.

Methyläthylmaleïnsäure wird aus Methyläthylbernsteinsäure durch Behandlung mit Brom, aus Methyläthyläpfelsäure durch Erhitzen, ferner durch Condensation von Brenztraubensäure mit Brenzweinsäure gebildet.

Säuren der Gruppe C (vgl. S. 689) — **Allylbernsteinsäure** und je zwei stereoisomere **Allylmethyl-, Allyläthylbernsteinsäuren** — sind nach den S. 663—664 besprochenen Methoden zur Darstellung von alkylirten Bernsteinsäuren gewonnen worden.

Die Tabelle Nr. 38 auf S. 692—693 giebt eine Uebersicht über die ungesättigten γ-Di-

[1] Vgl. Bischoff, Ber. **24**, 2020 (1891).

carbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$. Betreffs der in der letzten Columne angeführten Dissociationsconstanten seien noch einige Bemerkungen zugefügt. Die Säuren der maleïnoïden Configuration sind stets viel stärker als die isomeren Säuren der fumaroïden Configuration — eine Erscheinung, welche mit der stereochemischen Auffassung dieser Säuren gut harmonirt. Was die dialkylirten, nur in der Anhydridform erhaltenen Maleïnsäuren — Pyrocinchonsäure und Aethylmethylmaleïnsäure — betrifft, so muss man aus dem Umstand, dass die Lösung der Anhydride in Wasser elektrisch leitet, folgern, dass die Lösung nicht das unveränderte Anhydrid, welches kein Elektrolyt sein würde, enthält, sondern ein Säurehydrat. Die gefundene Constante ist aber im Vergleich zu den Constanten anderer Maleïnsäuren zu klein, um den Uebergang der gesammten Anhydridmenge in das normale Hydrat:

$$\begin{array}{l} R\cdot C—CO_2H \\ \quad\; | \\ R\cdot C—CO_2H \end{array}$$

wahrscheinlich zu machen. Vielleicht enthält die Lösung — ähnlich wie dies für die Lösung der ebenfalls nur in der Anhydridform erhältlichen Chromsäure angenommen wird — eine durch Zusammentritt mehrerer Molecüle gebildete Anhydrosäure[1], wie etwa

$$\begin{array}{l} R\cdot C—CO\cdot OH \;\; OH\cdot CO—C\cdot R \\ \quad\;\, \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\; \| \\ R\cdot C——CO——O——CO——C\cdot R \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} R\cdot C\cdot CO\cdot OH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad OH\cdot CO\cdot C\cdot R \\ \quad\;\, \| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\; \| \\ R\cdot C—CO\cdot O\cdot CO\cdot CR : CR\cdot CO\cdot O\cdot CO—C\cdot R \end{array}$$

C. Dicarbonsäuren mit entfernteren Carboxylgruppen.

Die der Glutarsäure entsprechende, um zwei Wasserstoffatome ärmere Säure mit einer Doppelbindung:

$$CO_2H\cdot CH : CH\cdot CH_2\cdot CO_2H = C_5H_6O_4\,,$$

welche mit Ita-, Citra- u. Mesaconsäure und der Aethylidenmalonsäure isomer ist, wird **Glutaconsäure**[2] ($\omega\omega'$-Propendicarbonsäure) genannt. Man gewinnt sie, vom Malonsäureester ausgehend; lässt man auf die Dinatriumverbindung desselben in alkoholischer Lösung Chloroform einwirken, so erhält man die Natriumverbindung des Dicarboxylglutaconsäureesters:

$$\begin{array}{l} \;\; CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad | \\ 2\,CNa_2 \\ \quad | \\ \;\; CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} + CHCl_3 = 3\,NaCl + \begin{array}{l} \quad\;\; CO_2\cdot C_2H_5 \qquad CO_2\cdot C_2H_5 \\ \qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ NaC———CH==C \\ \qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \quad\;\; CO_2\cdot C_2H_5 \qquad CO_2\cdot C_2H_5\,, \end{array}$$

welch' letzterer bei der Verseifung:

$$\begin{array}{l} CO_2\cdot C_2H_5 \qquad CO_2\cdot C_2H_5 \\ \;| \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH———CH——C \\ \;| \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \qquad CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} + 4\,H_2O = \begin{array}{l} CH_2—CH=CH \\ \;| \qquad\qquad\quad\; | \\ CO_2H \qquad CO_2H \end{array} + 2\,CO_2 + 4\,C_2H_6O$$

Glutaconsäure liefert. Glutaconsäure ist eine weisse, prismatisch krystallisirende

[1] Vgl. Bischoff, Ber. **24**, 2019 (1891). — Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **8**, 498 (1891).

[2] Conrad u. Guthzeit, Ann. **222**, 249 (1883). — Kiliani, Ber. **18**, 2517 (1885). — Guthzeit u. Dressel, Ber. **22**, 1421 (1889). — Buchner, Ber. **23**, 706 (1890). — Ruhemann u. Morrel, Journ. Soc. **59**, 744 (1891). — Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **8**, 501 (1891). — v. Pechmann, Ann. **264**, 302 (1891).

Masse, schmilzt bei 132—134°, ist in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich, liefert durch Behandlung mit Acetylchlorid ein bei 86—87° schmelzendes Anhydrid, durch Reduction mit Natriumamalgam Glutarsäure und reducirt Permanganatlösung sofort. K = 0·0183.

Homologe der Glutaconsäure[1] erhält man, indem man die Natriumverbindung des Dicarboxylglutaconsäureesters (vgl. S. 695) mit Halogenalkylen umsetzt:

$$\begin{matrix} CO_2\cdot C_2H_5 & & CO_2\cdot C_2H_5 \\ | & & \vdots \\ NaC & -CH= & C \\ | & & \vdots \\ CO_2\cdot C_2H_5 & & CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} + CH_3J = NaJ + \begin{matrix} & CO_2\cdot C_2H_5 & & CO_2\cdot C_2H_5 \\ & | & & | \\ CH_3\cdot & C & -CH= & C \\ & | & & | \\ & CO_2\cdot C_2H_5 & & CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$$

und die so entstehenden alkylirten Dicarboxylglutaconsäureester verseift.

Die der Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ entsprechenden ungesättigten Säuren $C_6H_8O_4$ werden **Hydromuconsäuren**[2] genannt; je nach der Stellung der doppelten Bindung kann man zwei Isomere unterscheiden:

$CO_2H\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ ($\Delta^{\beta,\gamma}$-Hydromuconsäure) und $CO_2H\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ ($\Delta^{\alpha,\beta}$-Hydromuconsäure).

Die $\Delta^{\beta,\gamma}$-Säure (labile Hydromuconsäure) entsteht durch vorsichtige Reduction mit Natriumamalgam (oder Zinn und Salzsäure) aus den folgenden Säuren:

Diacetylendicarbonsäure	$CO_2H\cdot C:C\cdot C:C\cdot CO_2H$,
Muconsäure	$CO_2H\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$,
α u. β-Dichlormuconsäure	$CO_2H\cdot CH:CCl\cdot CCl:CH\cdot CO_2H$
	(bezw. $CO_2H\cdot CCl:CH\cdot CH:CCl\cdot CO_2H$?),

die sämmtlich eigentlich die $\Delta^{\alpha,\beta}$-Säure liefern sollten[3]; sie bildet zolllange, weisse Prismen, schmilzt bei 195° und löst sich in 170 Th. Wasser von 15°; ihre Constitution ergiebt sich daraus, dass sie bei der Oxydation lediglich Malonsäure liefert. — Kocht man diese Säure aber längere Zeit mit Natronlauge, so erleidet sie eine Umlagerung, die durch eine Wanderung der Doppelbindung bedingt wird; es bildet sich die $\Delta^{\alpha,\beta}$-Säure (stabile Hydromuconsäure), welche in warzigen Aggregaten von Krystallblättchen sich abscheidet, bei 168—169° schmilzt, in 111 Th. kalten Wassers sich löst und bei der Oxydation Bernsteinsäure liefert, wodurch sich ihre Constitution ergiebt. Ueber derartige Umlagerungsphänomene vgl. S. 494—495, 508, 518.

II. Dicarbonsäuren mit zwei Doppelbindungen.

(Allgemeine Zusammensetzung $C_nH_{2n-6}O_4$).

Muconsäure[4] (ωω'-Butadiendicarbonsäure): $C_6H_6O_4 = CO_2H\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. Dichlorderivate dieser Säure, deren Name an ihre genetischen Beziehungen

---

[1] Conrad u. Guthzeit, Ann. **222**, 259 (1883). — Guthzeit u. Dressel, Ber. **23**, 3182 (1890). — Vgl. auch Hantzsch, Ann. **222**, 31 (1883).

[2] Bode, Ann. **132**, 98 (1864). — Limpricht, Ann. **165**, 262 (1873). — Baeyer, Ber. **18**, 680 (1885). — Baeyer u. Rupe, Ann. **256**, 1 (1889). — Ruhemann u. Blackman, Journ. Soc. **57**, 371, 937 (1890).

[3] Eine Erklärung dieses sonderbaren Reactionsverlaufs (vgl. auch Sorbinsäure S. 518) mit Hülfe besonderer Vorstellungen über das Wesen der Affinität vgl. in Werner's „Beiträgen zur Theorie d. Affinität u. Valenz", S. 30 (Zürich, 1891).

[4] Baeyer u. Rupe, Ann. **256**, 22 (1889). — Ruhemann u. Blackman, Journ. Soc., **57**, 373 (1890). — Ruhemann u. Elliot, ebenda, 931. — Ruhemann u. Dufton, Journ. Soc. **59**, 750 (1891).

zur Schleimsäure erinnern soll, erhält man aus der Schleimsäure $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid; die Dichlormuconsäuren liefern durch Reduction die $\Delta^{\beta,\gamma}$-Hydromuconsäure (vgl. S. 696), letztere vereinigt sich mit Brom zu β-γ-Dibromadipinsäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, und die β-γ-Dibromadipinsäure geht nun durch Behandlung mit Alkalien in die Muconsäure selbst über. Muconsäure krystallisirt in sehr kleinen, moosartig verzweigten Nadeln, die sich gegen 250° bräunen, aber bei 260° noch nicht geschmolzen sind; sie braucht 5000 Th. kalten Wassers zur Lösung, ist in heissem Wasser nur wenig löslicher, entfärbt Permanganatlösung sofort, liefert bei gemässigter Reduction $\Delta^{\beta,\gamma}$-Hydromuconsäure (vgl. S. 696) und vereinigt sich mit Brom zu Tetrabromadipinsäure.

Diallylmalonsäure[1] $C_9H_{12}O_4 = (CH_2:CH \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$ — durch Einführung von zwei Allylradicalen in Malonsäureester leicht erhältlich — bildet prismatische Krystalle, schmilzt bei 133° und ist in Wasser leicht löslich. K = 0·76.

III. Dicarbonsäuren mit dreifachen Bindungen.

Acetylendicarbonsäure[2] $C_4H_2O_4 = CO_2H \cdot C \vdots C \cdot CO_2H$ wird aus Dibrombernsteinsäure oder Isodibrombernsteinsäure (S. 736) durch Abspaltung von 2 Mol. HBr unter der Einwirkung von Alkalien erhalten. Sie krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, welche sie über Schwefelsäure verliert, ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich; die wasserfreie Säure krystallisirt aus Aether in glänzenden, viereckigen Tafeln und schmilzt unter Zersetzung bei 178—179°. Wie sich aus dem elektrischen Leitvermögen ergiebt, steht die Acetylendicarbonsäure an Stärke den stärksten anorganischen Säuren nahe. Ihr saures Kaliumsalz C_4HO_4K ist in Wasser schwer löslich und geht beim Erwärmen mit Wasser unter Kohlensäureabspaltung in propiolsaures Kalium über (vgl. S. 516). Ihr Silbersalz spaltet sich mit grösster Leichtigkeit glatt in Kohlensäure und Acetylensilber. Acetylendicarbonsäure wird durch Wasserstoffzufuhr leicht in Bernsteinsäure verwandelt und tritt mit Halogenwasserstoffsäuren zu Halogenfumarsäuren, wie $CO_2H \cdot CCl:CH \cdot CO_2H$, zusammen; über Addition von Halogenen vgl. S. 737. Acetylendicarbonsäureester $(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C \vdots C \cdot (CO_2 \cdot C_2H_5)$ ist ein unter 20 mm Druck bei 120—121° siedendes Oel.

$\omega\omega'$-**Allylendicarbonsäure** oder **Glutinsäure**[3]: $C_5H_4O_4 = CO_2H \cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Zu dieser Säure gelangt man von der Citronensäure auf folgendem Wege:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CO_2H \\ | \quad \diagup OH \\ C \\ | \quad \diagdown CO_2H \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{array} - H \cdot CO_2H = \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{array} \quad \text{: Acetondicarbonsäure,}$$

[1] Conrad u. Bischoff, Ann. **204**, 171 (1880). — Fittig u. Hjelt, Ann. **216**, 61 (1882). — Matweeff, Ber. **21c**, 181 (1888). J. pr. [2] **39**, 451 (1889). — Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **8**, 451 (1891).

[2] Bandrowsky, Ber. **10**, 838 (1877); **12**, 2212 (1879); **13**, 2340 (1880); **15**, 2694 (1882). — Baeyer, Ber. **18**, 677, 2269 (1885). — Aronstein u. Holleman, Ber. **22**, 1183 (1889). — Wislicenus, Ann. **246**, 68 (1888). — Buchner, Ber. **22**, 2929 (1889). — Lovèn, ebenda, 3055. — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 381 (1889). — Bruck, Ber. **24**, 4118 (1891). — Michael, J. pr. [2] **46**, 210 (1892). — Michael u. Maisch ebenda, 233. — Lossen, Ann. **272**, 127, 139 (1892).

[3] Burton u. v. Pechmann, Ber. **20**, 148 (1887).

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CO_2H \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\cdot CO_2H \end{array} + PCl_5 = POCl_3 + HCl + \begin{array}{l} CH\cdot CO_2H \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH_2\cdot CO_2H \end{array} \quad : \beta\text{-Chlorglutaconsäure},$$

$$\begin{array}{l} CH\cdot CO_2H \\ \| \\ CCl \\ | \\ CH_2\cdot CO_2H \end{array} - HCl = \begin{array}{l} C\cdot CO_2H \\ ||| \\ C \\ | \\ CH_2\cdot CO_2H \end{array} \quad : \text{Glutinsäure}.$$

Sie bildet feine Nadeln, schmilzt bei 145—146° unter Kohlensäureentwickelung und ist in Wasser leicht löslich; auch beim Kochen ihrer wässrigen Lösung findet Kohlensäureentwickelung statt.

Diacetylendicarbonsäure[1] (Butadiindicarbonsäure) $C_6H_2O_4 = CO_2H\cdot C⋮C\cdot C⋮C\cdot CO_2H$ wird aus der Kupferverbindung des propiolsauren Natriums (S. 516—517) durch Oxydation mit Kaliumferricyanid erhalten. Sie krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, ist in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Ligroïn und Benzol sehr schwer löslich, färbt sich bei 100° braun und explodirt bei weiterem Erhitzen sehr heftig unter Abscheidung einer sehr voluminösen Kohle. Am Licht färbt sie sich sofort dunkel rosaroth und ist nach einiger Zeit in eine purpurrothe Masse verwandelt; alle Operationen mit dieser Substanz müssen daher unter Ausschluss des directen Tageslichts vorgenommen werden. Durch gemässigte Reduction mit Natriumamalgam liefert sie Hydromuconsäure (vgl. S. 696), durch stärkere Reduction Adipinsäure unter theilweiser Spaltung in Propionsäure.

Behandelt man die Diacetylendicarbonsäure mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, so erhält man durch Abspaltung beider Carboxylgruppen schon bei 30° die Kupferverbindung des Diacetylens (vgl. S. 467); erwärmt man ein saures Salz der Säure in wässriger Lösung, so wird unter Abspaltung einer Carboxylgruppe die äusserst lichtempfindliche und daher nicht analysenrein erhaltene Diacetylenmonocarbonsäure $CO_2H\cdot C⋮C\cdot C⋮CH$ gebildet; oxydirt man nun die Kupferverbindung der letzteren Säure mit Kaliumferricyanid, so entsteht die durch ihre Constitution höchst merkwürdige **Tetraacetylendicarbonsäure:**

$$CO_2H\cdot C⋮C\cdot C⋮C\cdot C⋮C\cdot C⋮C\cdot CO_2H;$$

in kleinen Mengen kann sie aus Aether in schönen Nadeln krystallisirt erhalten werden, welche ausserordentlich explosiv sind (vgl. S. 433) und im Licht nach wenigen Minuten schwarz werden.

Siebenundzwanzigstes Kapitel.

Tricarbonsäuren, Tetracarbonsäuren etc.

I. Gesättigte Tricarbonsäuren.

Vom Methan kann sich nur eine Tricarbonsäure ableiten, welche drei Carboxylgruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gekettet enthält, — die **Methantricarbonsäure**[2] (Methenyltricarbonsäure) $CH(CO_2H)_3$. Da die leichte Kohlensäureabspaltung

[1] Baeyer, Ber. **18**, 678, 2269 (1885).

[2] Conrad u. Guthzeit, Ann. **214**, 31 (1882). — Haller, Compt. rend. **105**, 169 (1887). — Michael, Jb. **1888**, 1786. — Franchimont u. Klobbie, Rec. trav. chim. **9**, 220 (1890). — Nef, Ann. **266**, 115 (1891).

bei der Malonsäure und ihren Homologen (S. 651, 655) zeigt, dass schon zwei Carboxylgruppen an einem und demselben Kohlenstoffatom bei wenig erhöhter Temperatur nicht haften können, so erscheint es kaum auffallend, wenn die Methantricarbonsäure als freie Säure sowohl wie auch in Form von Salzen überhaupt nicht erhalten worden ist, vielmehr bei jedem Versuch zu ihrer Abscheidung unter Kohlensäureabspaltung Malonsäure gebildet wird. Dagegen ist ihr Triäthylester $CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ beständig und kann leicht durch Umsetzung von Natriummalonsäureester mit Chlorkohlensäureester gewonnen werden; er ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, löst sich in Alkalien und auch schon in Alkalicarbonaten unter Bildung von Salzen, welche dem Natriummalonsäureester analog sind, siedet bei 253°, besitzt bei 19° das spec. Gew. 1·10, erstarrt in der Kälte zu langen Prismen und schmilzt dann erst wieder bei 29°.

Vom Aethan kann schon eine Säure abgeleitet werden, welche nur zwei Carboxyle an demselben Kohlenstoff enthält und demzufolge auch — gleich der Malonsäure — in freiem Zustand isolirt werden kann: die **$\omega_2\omega'$-Aethantricarbonsäure**[1] $(CO_2H)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Aethenyltricarbonsäure); sie stellt eine weisse krystallinische Masse dar, ist in Alkohol, Aether und Wasser leicht, in Benzol wenig löslich und schmilzt bei 159°, indem sie sich in Kohlensäure und Bernsteinsäure spaltet; $K = 0 \cdot 32$. Ihr Triäthylester $(CO_2 \cdot C_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ wird durch Umsetzung zwischen Natriummalonsäureester und Chloressigester erhalten:

$$(CO_2 \cdot C_2H_5)_2CHNa + Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = NaCl + (CO_2 \cdot C_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$

siedet bei 278° und besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·095.

Ester von Tricarbonsäuren, welche die gleiche Stellung der drei Carboxylgruppen aufweisen, demnach als **Homologe der $\omega_2\omega'$-Aethantricarbonsäure** zu bezeichnen sind, können nun in grosser Zahl durch mannigfaltige Variirung obiger Bildungsweise des Aethantricarbonsäureesters dargestellt werden. Statt des Malonsäureesters kann man seine Monalkylderivate $R \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, statt des Chloressigesters die α-Halogenderivate anderer Fettsäureester, wie α-Brompropionsäureester $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ etc. verwenden. Auch kann man vom Aethantricarbonsäureester selbst ausgehen und ihm, ähnlich wie dem Malonsäureester, Alkylreste incorporiren:

$$(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C\begin{cases} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ Na \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{cases} + CH_3 \cdot J = (CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C\begin{cases} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CH_3 \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{cases} + NaJ.$$

Von diesem weiten Spielraum ist ausgiebiger Gebrauch gemacht worden[2]; eine sehr grosse Zahl derartiger Tricarbonsäureester ist gewonnen worden[3], weil diese bequem erhältlichen Ester durch Verseifung und Abspaltung einer Carboxylgruppe leicht in Homologe der Bernsteinsäure (vgl. S. 663) übergeführt werden können und daher

[1] Bischoff, Ann. **214**, 38, 71 (1882). Ber. **21**, 2112 (1888). — Zelinsky u. Bitschichin, Ber. **21**, 3399 (1888). — Haller u. Barthe, Compt. rend. **106**, 1413 (1888). — Barthe, Compt. rend. **108**, 297 (1889); **111**, 343 (1890). — Bischoff u. v. Kuhlberg, Ber. **23**, 634 (1890). — Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 571 (1892).

[2] Vgl. Bischoff, Ann. **214**, 53 (1882). — Waltz, ebenda, 58. — Roser, Ann. **220**, 274 (1883). — Hjelt, Ber. **16**, 2622 (1883). — Leuckart, Ber. **18**, 2346 (1885). — Polko, Ann. **242**, 113 (1887). — Barnstein, ebenda, 126. — Bischoff u. Hjelt, Ber. **21**, 2089 (1888). — Bischoff u. v. Kuhlberg, Ber. **23**, 634 (1890). — Bischoff u. Voit, ebenda, 639. — Bischoff u. Mintz, ebenda, 647, 3410. — Bischoff, ebenda, 3395. — Bischoff u. Jaunsnicker, ebenda, 3399. — Auwers u. Jackson, ebenda, 1599. — Bischoff, Ber. **24**, 2012 (1891). — Schleicher, Ann. **267**, 121 (1891). — Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 572 (1892).

[3] Vgl. die Zusammenstellung von Bischoff u. Walden, Ber. **23**, 660 (1890).

bei den Untersuchungen über diese interessante Säuregruppe für die Darstellung der einzelnen Säuren wichtige Zwischenglieder bildeten. Ueber den zuweilen bei solchen Processen eintretenden anormalen Reactionsverlauf, der die Entstehung von Alkylderivaten des $\omega_2\omega'$-Propantricarbonsäureester:

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \qquad\qquad | \qquad\qquad | \\ \qquad CO_2\cdot C_2H_5 \quad CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

herbeiführt und nach Verseifung desselben zu alkylirten Glutarsäuren führt, vgl. S. 664—665.

Ester, welche sich von der Nitrilsäure $\begin{array}{l} CN\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{array}$ (Cyanbernsteinsäure) ableiten und für den gleichen Zweck verwendet werden können, bilden sich ganz allgemein aus α-halogenirten Fettsäureestern bei der Einwirkung von Cyankalium durch Condensation[1], — z. B.:

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot CHBr \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} + KCN = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot CH\cdot CN \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} + KBr,$$

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot CH\cdot CN \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} + KCN = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot CK\cdot CN \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} + HCN,$$

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot C\begin{smallmatrix} CN \\ K \end{smallmatrix} \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} Br\cdot CH\cdot C_2H_5 \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot C(CN)\text{———}CH\cdot C_2H_5 \\ CO_2\cdot C_2H_5 \quad CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} + KBr —,$$

ferner durch Alkylirung des durch Combination von Cyanessigester (vgl. S. 654); mit Chloressigester erhältlichen Cyanbernsteinsäureesters[2]:

$$\begin{array}{l} CN\cdot CHNa \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} Cl\cdot CH_2 \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CN\cdot CH\text{———}CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \quad CO_2\cdot C_2H_5 \end{array},$$

$$\begin{array}{l} CN\cdot CNa\text{———}CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \quad CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} + CH_3J = \begin{array}{l} CN\cdot C(CH_3)\text{-}\quad CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \quad CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} + NaJ.$$

Vom Propan kann eine Tricarbonsäure deriviren, welche jede Carboxylgruppe an ein anderes Kohlenstoffatom gebunden enthält und daher nicht so leicht Kohlensäure abspaltet. Diese $\omega\alpha\omega'$-**Propantricarbonsäure:**

$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}\ CH\text{——}\ CH_2 \\ | \qquad\ \ | \qquad\ \ | \\ CO_2H\ CO_2H\ CO_2H \end{array} = C_6H_8O_6$$

entspricht in ihrer Constitution dem Glycerin; da sie durch Zutritt von drei Carboxylgruppen an das Allylradical $CH_2:CH\cdot CH_2$ — entstehend gedacht werden kann, so wird sie gewöhnlich als **Tricarballylsäure** bezeichnet. Sie ist besonders wichtig wegen ihrer Beziehungen zur Citronensäure, welch' letztere ein Hydroxylderivat der Tricarballylsäure

[1] ZELINSKY u. BITSCHICHIN, Ber. **22**, 3398 (1888).

[2] HALLER u. BARTHE, Compt. rend. **106**, 1413 (1888). — BARTHE, Compt. rend. **108**, 297 (1889); **112**, 1013 (1891).

darstellt; Citronensäure geht durch Wasserabspaltung in eine ungesättigte Tricarbonsäure — Aconitsäure (vgl. S. 703) — über, welche durch Reduction mit Natriumamalgam Tricarballylsäure liefert[1]:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CO_2H \\ | \quad OH \\ C\langle \\ | \quad CO_2H \\ CH_2\cdot CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH-CO_2H \\ \| \\ C-CO_2H \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-CO_2H \\ | \\ CH-CO_2H \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{array}.$$

Zahlreiche synthetische Bildungsweisen[2] stellen die Constitution der Tricarballylsäure ausser Frage; so kann sie aus dem Tribromhydrin durch Vermittelung des Tricyanhydrins $CH_2(CN) - CH(CN) - CH_2(CN)$ gewonnen werden, aus Diallylessigsäure durch Oxydation mit Salpetersäure (vgl. S. 518—519); aus Malonsäureester erhält man durch zweimalige Einführung des Restes $— CH_2\cdot CO_2H$ mittelst Chloressigester:

$$CNa_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2 + 2Cl\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 = 2NaCl + \begin{array}{l} CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

oder durch Combination mit Chlorbernsteinsäureester:

$$CHNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2 + \begin{array}{l} Cl\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} = NaCl + \begin{array}{l} CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

oder durch Addition von Natriummalonsäureester an Fumarsäureester bezw. Maleïnsäureester:

$$CHNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2 + \begin{array}{l} CH-CO_2\cdot C_2H_5 \\ \| \\ CH-CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CHNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

Propantetracarbonsäureester (vgl. S. 705), welche bei der Verseifung durch Kohlensäureabspaltung Tricarballylsäure liefern.

Tricarballylsäure wird zuweilen als Calciumsalz in den Niederschlägen gefunden, welche sich in den Zuckerfabriken während des Abdampfens des Rübensaftes bilden; in frischem Rübensaft konnte sie nicht aufgefunden werden[3]. Sie bildet prismatische Krystalle, schmilzt

---

[1] Dessaignes, Ann. Suppl. **2**, 188 (1862). — Wichelhaus, Ann. **132**, 62 (1864). — Hlasiwetz u. Malin, Ztschr. Chem. **1864**, 754. — Emery, Ber. **22**, 2920 (1889).

[2] Simpson, Ann. **136**, 272 (1865). — Claus, Ann. **170**, 131 (1873); **191**, 63 (1878). — Claus u. Lischke, Ber. **14**, 1089 (1881). — Miehle, Ann. **190**, 322 (1877). — Wolff, Ann. **201**, 53 (1880). — Bischoff, Ann. **214**, 63, 66 (1882). — Emery, Ber. **23**, 3756 (1890). — Auwers, Koebner u. v. Meyenburg, Ber. **24**, 2889 (1891). — Michael u. Schulthess, J. pr. [2] **45**, 56 (1891). — Müller, Compt. rend. **114**, 1205 (1892).

[3] v. Lippmann, Ber. **11**, 707 (1878); **12**, 1649 (1879).

bei 158° und sublimirt dabei unter theilweiser Zersetzung; 100 ccm Wasser von 18° lösen 49·55 g, 100 ccm Aether 0·9 g[1]; Dissociationsconstante[2] K = 0·022. Destillirt man die Tricarballylsäure unter stark vermindertem Druck, oder behandelt man sie mit Acetylchlorid, so erhält man durch Abspaltung von 1 Mol. H_2O die Anhydridsäure[3] $C_6H_6O_5$:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CO \\ | \qquad\quad \rangle O \\ CH\cdot CO \\ | \\ CH_2\cdot CO\cdot OH \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} \qquad\quad CH_2\cdot CO \\ \qquad\quad | \\ CO_2H\cdot CH \qquad \rangle O, \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2\cdot CO \end{array}$$

welche aus einem Gemisch von Chloroform und Eisessig in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 132° krystallisirt.

Homologe der Tricarballylsäure[4] können durch Condensation von Fumarsäureester mit den Natriumverbindungen der Alkylmalonsäureester und darauffolgende Verseifung der zunächst gebildeten Tetracarbonsäureester gewonnen werden, z. B.:

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH \\ \qquad\qquad \| \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH \end{array} + \begin{array}{l} CH_3\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ \qquad | \\ \qquad Na \end{array} = \begin{array}{l} (C_2H_5\cdot CO_2)_2C\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad | \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH \\ \qquad\qquad | \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot CHNa \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CO_2H\cdot {}^*CH\cdot CH_3 \\ \qquad | \\ CO_2H\cdot {}^*CH \\ \qquad | \\ CO_2H\cdot CH_2 \end{array}.$$

Die nach dieser Reaction entstehende Methyltricarballylsäure — *ωαβ*-**Butantricarbonsäure** — enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome (in der Formel mit * bezeichnet); sie tritt in zwei stereoisomeren Modificationen vom Schmelzpunkt 184° und 134° auf; beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 190° bleibt die hochschmelzende Säure unverändert, die niedrigschmelzende Säure wird dagegen hierdurch in die hochschmelzende Säure verwandelt. — Eine structurisomere Methyltricarballylsäure — *ωαω'*-**Isobutantricarbonsäure** (Schmelzpunkt 164°) — entsteht durch Condensation von Citraconsäureester mit Natriummalonsäureester:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad \| \\ \quad CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \qquad CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ \qquad | \\ CH_3\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \qquad | \\ \qquad CHNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \qquad CH_2\cdot CO_2H \\ \qquad | \\ CH_3\cdot C\cdot CO_2H \\ \qquad | \\ \qquad CH_2\cdot CO_2H \end{array},$$

während durch Einwirkung von Itaconsäureester auf Natriummalonsäureester die *ωαω'*-**Butantricarbonsäure** (Schmelzpunkt 116—120°) erhalten werden kann:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2\cdot CO_2H \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH\cdot CO_2H \\ | \\ CH_2\cdot CO_2H \end{array}.$$

[1] Guinochet, Compt. rend. **110**, 47 (1890).

[2] Walker, Journ. Soc. **61**, 707 (1892). — Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 563 (1892).

[3] Emery, Ber. **24**, 596 (1891).

[4] Auwers, ebenda, 307. — Auwers, Koebner u. v. Meyenburg, ebenda, 2890. — Muller, Compt. rend. **114**, 1207 (1892). — Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 564 (1892). — Weidel u. Hoff, Monatsh. **13**, 590 (1892).

ωβω'-Pentantricarbonsäure[1] $CH_2(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ ist aus Malonsäureester durch Combination mit β-Brompropionsäureester:

$$CHNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2 + Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 = NaBr + \begin{matrix} CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix},$$

$$\begin{matrix} CNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} + Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 = NaBr + \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$$

und Verseifung des so entstandenen Tetracarbonsäureesters erhalten; sie schmilzt bei 106—107°.

II. Ungesättigte Tricarbonsäuren.

Aconitsäure $C_6H_6O_6 = CO_2H\cdot CH_2\cdot C(CO_2H):CH\cdot CO_2H$ — eine nach ihrem Vorkommen in Aconitumarten genannte Säure, die im Pflanzenreiche sehr verbreitet ist[2]; so begleitet sie den Zucker im Saft des Zuckerrohrs, im Rüben- und Sorghumsaft. Sie ist ferner wichtig durch ihre Beziehungen zur Citronensäure, aus welcher sie durch Wasserabspaltung — beim Erhitzen für sich oder mit starken Säuren — entsteht:

$$\begin{matrix} CH_2-CO_2H \\ | \\ C(OH)(CO_2H) \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH-CO_2H \\ \| \\ C-CO_2H \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{matrix};$$

diese Bildung[3] wird zur Darstellung der Aconitsäure benutzt. Synthetisch[4] ist Aconitsäure aus dem Oxalessigester $C_2H_5\cdot CO_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ gewonnen; lässt man letzteren mit concentrirter Kaliumacetatlösung längere Zeit stehen, so condensirt er sich im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} CO_2\cdot C_2H_5 \\ \diagdown \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ \diagup \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} CO_2\cdot C_2H_5 \\ \diagup \\ CH_2 \\ | \\ CO \\ \diagdown \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CO_2\cdot C_2H_5 \quad\quad CO_2\cdot C_2H_5 \\ \diagdown \quad\quad \diagup \\ CH \quad CH \\ \| \diagup \quad | \\ C \quad CO \\ | \quad\quad | \\ CO_2H \quad CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5\cdot OH$$

---

[1] Emery, Ber. **24**, 284 (1891).

[2] Braconnot, Ann. ch. [2] **39**, 10 (1828). — Regnault, Ann. **19**, 145 (1836). — Baup, Ann. **77**, 293 (1851). — Wicke, Ann. **90**, 98 (1854). — Zanon, Ann. **58**, 31 (1846). — Hlasiwetz, Jb. **1857**, 331. — Lindebos, Ann. **182**, 365 (1876). — Behr, Ber. **10**, 351 (1877). — v. Lippmann, Ber. **12**, 1650 (1879). — Parsons, Ber. **15**, 1763 (1882).

[3] Crasso, Ann. **34**, 57 (1840). — Dessaignes, Compt. rend. **42**, 494 (1856). — Mercadante, J. pr. [2] **3**, 356 (1871). — Geuther u. Hergt, J. pr. [2] **8**, 372 (1873). — Pawollek, Ann. **178**, 153 (1875). — Hunaeus, Ber. **9**, 1751 (1876). — Anschütz u. Klingemann, Ber. **18**, 1953 (1885). — Hentschel, J. pr. [2] **35**, 205 (1887).

[4] Claisen u. Hori, Ber. **24**, 120 (1891). — Vgl. auch Lovèn, Ber. **22**, 3053 (1889).

zu dem Triäthylester der Aconitoxalsäure, welche durch Alkalien in Aconitsäure und Oxalsäure gespalten werden kann:

$$\begin{array}{l} CO_2H\cdot CH \\ \quad | \\ CO_2H\cdot C \\ \quad | \\ CO_2H\cdot CH\cdot CO\cdot CO_2H \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CO_2H\cdot CH \\ \quad \| \\ CO_2H\cdot C \\ \quad | \\ CO_2H\cdot CH_2 \end{array} + CO_2H\cdot CO_2H.$$

Aconitsäure bildet glänzende weisse vierseitige Krystallplatten, schmilzt bei 191° unter Zersetzung, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in rauchender Salzsäure schwer löslich; 100 Th. Wasser von 13° lösen 18·62 Th.[1]; Dissociationsconstante[2] K = 0·158. Ueber die Zersetzung, welche sie beim Erhitzen für sich erleidet, vgl. S. 690; auch beim Erhitzen mit Wasser auf 180° spaltet sie Kohlensäure ab und geht in Itaconsäure über[3]. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie in Tricarballylsäure übergeführt, und hieraus ergiebt sich ihre Constitution[1,4]. — Das neutrale Calciumsalz[5] $(C_6H_3O_6)_2Ca_3 + 3H_2O$ scheidet sich beim Kochen seiner Lösung in schiefen Prismen ab, die bei 210° zwei Mol. Wasser verlieren, das dritte noch nicht bei 310°; sie sind sehr wenig in Wasser löslich, gehen aber in Berührung damit allmählich unter Uebergang in ein amorphes leichtlösliches Salz in Lösung. — Die Ester[6] der Aconitsäure werden glatt erhalten, wenn man die Acetylcitronensäureester — durch gelindes Erwärmen der Citronensäureester mit Acetylchlorid darstellbar — auf 250—280° erhitzt, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \quad O\cdot CO\cdot CH_3 \\ C \\ | \quad CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} - OH\cdot CO\cdot CH_3 = \begin{array}{l} CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \| \\ CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array};$$

der Triäthylester $C_6H_3O_6(C_2H_5)_3$ siedet unter 14 mm Druck bei 171°.

Ueber die isomere Isaconitsäure[7] $CO_2H\cdot CH:CH\cdot CH(CO_2H)_2$ vgl. die Originalliteratur.

III. Tetracarbonsäuren.

Den Ausgangspunkt zur Gewinnung der Tetracarbonsäuren, wie auch der Säuren mit noch mehr als vier Carboxylgruppen, bildet der Malonsäureester.

---

[1] Dessaignes, Ann. Suppl. **2**, 189 (1863).

[2] Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 570 (1892). — Walker, Journ. Soc. **61**, 707 (1892).

[3] Pebal, Ann. **98**, 94 (1856). [4] Wichelhaus, Ann. **132**, 62 (1864).

[5] Guinochet, Compt. rend. **94**, 455 (1882).

[6] Mercadante, J. pr. [2] **3**, 357 (1871). — Anschütz u. Klingemann, Ber. **18**, 1954 (1885). — Ruhemann, Ber. **20**, 3368 (1887). — A. Schneider, Ber. **21**, 669 (1888). — Klimenko u. Buchstab, Ber. **23 c**, 325 (1890). — Hotter, Ber. **22**, 1078 (1889).

[7] Conrad u. Guthzeit, Ann. **222**, 255 (1883). — Guthzeit u. Dressel, Ber. **22**, 1425 (1889).

Es sind zunächst einige Reactionen anzuführen, welche vom Malonsäureester zu Tetracarbonsäureestern führen, deren Molecül nur einmal die Malonsäurestellung zweier Carboxylgruppen aufweist. Da die diesen Estern entsprechenden freien Tetracarbonsäuren durch Kohlensäureabspaltung in Tricarbonsäuren übergehen, sind solche Reactionen — zweimalige Combination des Malonsäureesters mit Halogenderivaten der Fettsäureester, einmalige Combination mit dem Halogenderivat eines Dicarbonsäureesters oder endlich Addition von Natriummalonsäureestern an die Ester ungesättigter Dicarbonsäuren — schon bei der Behandlung der Tricarballylsäure und ihrer Homologen erwähnt und durch Gleichungen dargestellt worden (vgl. S. 701—703).

Durch solche Reactionen ist z. B. erhalten $\omega\alpha_2\omega'$-**Propantetracarbonsäureester**[1] (Isoallylentetracarbonsäureester) $(C_2H_5\cdot CO_2)CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2(CO_2\cdot C_2H_5)$ (aus Malonsäureester und Chloressigester): ein bei 295° siedendes Oel vom spec. Gew. 1·102 (15°), aus dem durch Verseifung auch die freie Säure — bei 151° unter Spaltung in Kohlensäure und Tricarballylsäure schmelzend — gewonnen ist. — $\omega_2\alpha\omega'$-**Propantetracarbonsäureester**[2] $(C_2H_5\cdot CO_2)_2CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2(CO_2\cdot C_2H_5)$ (aus Malonsäureester und Chlorbernsteinsäureester bezw. Fumarsäureester) siedet unter 18 mm Druck bei 203—204°; spec. Gew. bei 20°: 1·118. —

Andere Reactionen führen vom Malonsäureester zu Tetracarbonsäureestern, deren Molecül zweimal je zwei Carboxylgruppen in der Malonsäurestellung enthält; die ihnen entsprechenden freien Säuren liefern demnach bei der Kohlensäureabspaltung Dicarbonsäuren.

Man kann zwei Malonsäurereste direct — ohne Zwischenglieder — an einander ketten, wenn man die Natriumderivate des Malonsäureesters oder seiner Homologen mit den Chlorderivaten reagiren lässt, oder indem man Jod auf Natriummalonsäureester einwirken lässt:

$$(C_2H_5\cdot CO_2)_2CHNa + Cl\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 = NaCl + (C_2H_5\cdot CO_2)_2CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$$
$$2(C_2H_5\cdot CO_2)_2CHNa + J_2 = 2\,NaJ + \underbrace{(C_2H_5\cdot CO_2)_2CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2}_{\text{Aethantetracarbonsäureester.}}$$

$$(C_2H_5\cdot CO_2)_2CNaCl + CNaCl(CO_2\cdot C_2H_5)_2 = 2\,NaCl + (C_2H_5\cdot CO_2)_2C:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$$
$$2(C_2H_5\cdot CO_2)_2CNa_2 + 2\,J_2 = 4\,NaJ + \underbrace{(C_2H_5\cdot CO_2)_2C:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2}_{\text{Aethylentetracarbonsäureester.}}$$

$\omega_2\omega_2'$-**Aethantetracarbonsäureester**[3] (Acetylentetracarbonsäureester) $(C_2H_5\cdot CO_2)_2CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 76° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 305°; durch Verseifung mit verdünnter Natron-

[1] Bischoff, Ann. **214**, 61 (1882). — Haller u. Barthe, Compt. rend. **106**, 1414 (1888). — Bischoff u. v. Kuhlberg, Ber. **23**, 664 (1890). — Barthe, Compt. rend. **111**, 344 (1890).

[2] Emery, Ber. **23**, 3759 (1890). — Auwers, Koebner u. v. Meyenburg, Ber. **24**, 2889 (1891). — Michael u. Schulthess, J. pr. [2] **45**, 56 (1891).

[3] Conrad u. Bischoff, Ann. **214**, 68 (1882). — Guthzeit, ebenda, 72. — Conrad u. Guthzeit, Ber. **16**, 2632 (1883). — Baeyer u. Perkin, Ber. **17**, 449 (1884). — Bischoff u. Rach, ebenda, 2781. — Bischoff u. Hausdörfer, Ann. **239**, 129 (1887). — Buchner, Ber. **25**, 1158 (1892).

lauge kann daraus die freie Aethantetracarbonsäure gewonnen werden, welche kleine Nadeln bildet, bei 167—169° unter Gasentwickelung schmilzt und bei andauerndem Erhitzen auf 180° in Bernsteinsäure übergeht. Verseift man den Ester durch Erhitzen mit Salzsäure, so erhält man $\omega_2\omega'$-Aethantricarbonsäure (vgl. S. 699); verseift man ihn mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte, so erhält man den Aethantetracarbonsäurediäthylester $\frac{C_2H_5\cdot CO_2}{CO_2H}\!>\!CH\cdot CH\!<\!\frac{CO_2\cdot C_2H_5}{CO_2H} + {}^1/_2 H_2O$, welcher bei 132—133° schmilzt und dabei in Kohlensäure und Bernsteinsäureester zerfällt; der Tetraäthylester liefert mit Natriumäthylat eine Dinatriumverbindung $(C_2H_5\cdot CO_2)_2CNa\cdot CNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. — Ueber Homologe des Aethantetracarbonsäureesters vgl. die Original-Literatur[1].

Aethylentetracarbonsäureester[2] (Dicarbintetracarbonsäureester) $(C_2H_5\cdot CO_2)_2C:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bildet grosse Tafeln, schmilzt bei 58° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 325—328°; verseift man ihn mit Kalilauge und säuert darauf mit Essigsäure an, so erhält man ein saures Kaliumsalz der Aethylentetracarbonsäure $C_2(CO_2H)_2(CO_2K)_2$; durch Salzsäure wird der Ester schwer verseift und liefert dann Fumarsäure.

Man kann ferner zwei Malonsäurereste durch Zwischenglieder mit einander vereinigen, indem man entweder Malonsäureester mit Aldehyden condensirt (vgl. S. 491), z. B.:

$$CH_3\cdot CHO + 2CH_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2 = CH_3\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2 + CH_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2 + H_2O$$

$$= CH_3\cdot CH\!<\!\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2\\ CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2\end{matrix} + H_2O,$$

oder indem man die Natriumderivate des Malonsäureesters bezw. seiner Homologen mit mehrwerthigen Halogenverbindungen in Reaction bringt, z. B.:

$$CH_2J_2 + 2CHNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2 = 2NaJ + CH_2\!<\!\begin{matrix}CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2\\ CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2\end{matrix}$$

$$CHCl_3 + 2CNa_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2 = 3NaCl + CH\!\lessgtr\!\begin{matrix}C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\\ CNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2\end{matrix}$$

$$CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2Br\\ CH_2Br\end{matrix} + 2CHNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2 = 2NaBr + CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2-CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2\\ CH_2-CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2\end{matrix}.$$

$\omega_2\omega_2'$-**Propantetracarbonsäureester**[3] (Dicarboxylglutarsäureester) $(C_2H_5\cdot CO_2)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ — am besten aus Methylen-jodid oder -chlorid und Natriummalonsäureester erhältlich — ist ein farbloses Oel, das unter 100 mm Druck bei 240—241° siedet und bei 20° das spec. Gew. 1·116 zeigt. Durch Verseifung mit

[1] Bischoff u. Rach, Ber. **17**, 2785 (1884); **18**, 1202 (1885). — Bischoff, Ber. **21**, 2085 (1888).

[2] Conrad u. Guthzeit, Ann. **214**, 76 (1882). Ber. **16**, 2631 (1883). — Bischoff u. Rach, Ber. **17**, 2781 (1884). — Bischoff u. Hausdörfer, Ann. **239**, 130 (1887). — Demuth u. V. Meyer, Ber. **21**, 270 (1888). — Conrad u. Brückner, Ber. **24**, 2998 (1891).

[3] Perkin, Ber. **19**, 1054 (1886). — Conrad u. Guthzeit, Ann. **222**, 258 (1883). — Kleber, Ann. **246**, 107 (1888). — Guthzeit u. Dressel, Ber. **21**, 2233 (1888). — Guthzeit, Ann. **256**, 171 (1889). — Perkin u. Prentice, Journ. Soc. **59**, 991 (1891). — Stohmann u. Kleber, J. pr. [2] **45**, 476 (1891).

heisser concentrirter Kalilauge erhält man daraus die freie Tetracarbonsäure, welche bei 168—170° unter Kohlensäureentwickelung schmilzt und schliesslich in Glutarsäure übergeht. Mit Natriumäthylat liefert der Ester eine Dinatriumverbindung $(C_2H_5\cdot CO_2)_2CNa\cdot CH_2\cdot CNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, aus welcher durch Umsetzung mit Halogenalkylen Homologe[1] des Dicarboxylglutarsäureesters gewonnen werden können.

$\omega_2\omega_2'$-**Propentetracarbonsäureester**[1,2] (Dicarboxylglutaconsäureester) $(C_2H_5\cdot CO_2)_2C:CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ wird in Form seiner Natriumverbindung $(C_2H_5\cdot CO_2)_2C:CH\cdot CNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ — hellgelbe, glänzende Prismen, die in Wasser und Weingeist in der Kälte wenig, beim Erhitzen leicht löslich sind, — durch Einwirkung von Chloroform auf Dinatriummalonsäureester (Gleichung s. S. 706) erhalten. Aus der Natriumverbindung erhält man durch Umsetzung mit Halogenalkylen bei höherer Temperatur Homologe des Dicarboxylglutaconsäureesters, durch Zersetzung mit verdünnten Säuren diesen Ester selbst. Letzterer ist ein Oel, besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·131, liefert bei der Verseifung Isaconitsäure (S. 704) und Glutaconsäure (S. 695), giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine kornblumenblaue Färbung und zersetzt sich beim Sieden im Vacuum in Alkohol und Aethoxy-pyrondicarbonsäureester:

$$CH\begin{cases} CH\begin{cases}CO\cdot OC_2H_5\\ CO\cdot OC_2H_5\end{cases} \\ C\begin{cases}CO\cdot OC_2H_5\\ CO\cdot OC_2H_5\end{cases}\end{cases} = C_2H_5\cdot OH + CH\begin{cases} C\begin{cases}CO\cdot OC_2H_5\\ {=}C\cdot OC_2H_5\end{cases} \\ C\begin{cases}{-}CO\\ CO\cdot OC_2H_5\end{cases}\end{cases}\!\!>O$$

Die Homologen des Dicarboxylglutaconsäureesters können im Vacuum ohne Zersetzung destillirt werden.

$\omega_2\omega_2'$-**Isobutantetracarbonsäureester**[3] $CH_3\cdot CH\{CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2\}_2$ — aus Acetaldehyd und Malonsäureester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid — siedet unter 20 mm Druck bei 209—212°, $\omega_2\omega_2'$-**Butantetracarbonsäureester**[4] $(C_2H_5\cdot CO_2)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ — aus Aethylenbromid und Natriummalonsäureester — unter 100 mm Druck bei 248—252°, $\omega_2\omega_2'$-**Pentantetracarbonsäureester**[4] $(C_2H_5\cdot CO_2)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ — aus Trimethylenbromid und Natriummalonsäureester — unter 30 mm Druck bei 230—235°.

Die denkbar einfachste Tetracarbonsäure, deren Molecül gar keine Malonsäurestellung der Carboxyle aufweist, also alle vier Carboxylgruppen an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden enthält, ist die $\omega\alpha\beta\omega'$-**Butantetracarbonsäure**[5] $CH_2(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot(CO_2H)$. Diese Säure (Schmelzpunkt 244°, $K=0\cdot040$) ist einerseits durch Verseifung des $\omega\alpha_2\beta_2\omega'$-Butanhexacarbonsäureesters (vgl. S. 708),

---

[1] Vgl. auch GUTHZEIT u. DRESSEL, Ber. **23**, 3179 (1890).

[2] CONRAD u. GUTHZEIT, Ann. **222**, 249 (1883). — GUTHZEIT u. DRESSEL, Ber. **22**, 1413 (1889). — RUHEMANN u. MORRELL, Journ. Soc. **59**, 745 (1891).

[3] KOMNENOS, Ann. **218**, 158 (1883).

[4] PERKIN, Ber. **18**, 3248 (1885); **19**, 2039 (1886). Journ. Soc. **51**, 241 (1887). — PERKIN u. PRENTICE, Journ. Soc. **59**, 818 (1891). — Vgl. auch FREER u. PERKIN, Ber. **21**, 738 (1888).

[5] BISCHOFF, AUWERS, vgl. WALDEN, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 578 (1892). — AUWERS, Ber. **26**, 364 (1893).

andererseits durch Condensation von Aconitsäureester mit Natriummalonsäureester und Verseifung des Condensationsprodukts:

$$\begin{matrix} & & CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 & & CH_2\cdot CO_2H \\ CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 & & CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 & & CH\cdot CO_2H \\ \| & \longrightarrow & | & \longrightarrow & | \\ C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 & & CNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5 & & CH\cdot CO_2H \\ | & & | & & | \\ CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 & & CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 & & CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$$

erhalten worden; sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Benzol. Durch Digestion mit Acetylchlorid geht sie in ein zweifaches inneres Anhydrid $C_8H_6O_6$ über, welches bei 172—173° schmilzt.

IV. Pentacarbonsäuren etc.

$\omega_2\alpha_2\omega'$-**Propanpentacarbonsäureester**[1] $(C_2H_5\cdot CO_2)_2CH\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2(CO_2\cdot C_2H_5)$ ist aus der Natriumverbindung des Aethantricarbonsäureester (S. 699) durch Combination mit Chlormalonsäureester, $\omega\alpha_2\beta\omega'$-**Butanpentacarbonsäureester**[2] $(C_2H_5\cdot CO_2)CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2(CO_2\cdot C_2H_5)$ mit Chlorbernsteinsäureester gewonnen worden; beide Ester sind dickflüssige Oele, die im Vacuum destillirbar sind.

$\omega\alpha_2\beta_2\omega'$-**Butanhexacarbonsäureester**[3] $(C_2H_5\cdot CO_2)CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2(CO_2\cdot C_2H_5)$ — sechsseitige, bei 56·5° schmelzende Tafeln — entsteht durch Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung des Aethantricarbonsäureesters.

Durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Natriummalonsäureester ist eine Substanz erhalten worden, welche als Pentanoctocarbonsäureester[4]:

$$C[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_4$$

angesprochen wird.

Indem man für die auf den letzten Seiten vielfach erwähnten Reactionen — Combination der Natriumderivate mit den Chlorderivaten der Ester von mehrbasischen Säuren — den Propanpentacarbonsäureester zum Ausgangspunkt nimmt, kommt man zu immer complicirteren Produkten[5], die bisher nur unvollkommen charakterisirt sind; sie wurden als dickflüssige, auch im Vacuum nicht destillirbare Oele erhalten; man glaubt, bis zum Octan-tetradeka-carbonsäureester:

$$(C_2H_5\cdot CO_2)CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C(CO_2C_2H_5)_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2(CO_2\cdot C_2H_5)$$

gelangt zu sein.

---

[1] Bischoff u. Emmert, Ber. **15**, 1108 (1882). — Bischoff, Ber. **21**, 2113 (1888).

[2] Emery, Ber. **23**, 3760 (1890).

[3] Bischoff u. Emmert, Ber. **16**, 1046 (1883). — Bischoff u. Rach, Ber. **17**, 2786 (1884). — Bischoff, Ber. **21**, 2112 (1888).

[4] Chabrié, Bull. [3] **7**, 20 (1892).

[5] Bischoff u. Emmert, Ber. **21**, 2115 (1888).

Achtundzwanzigstes Kapitel.

Halogenderivate der Carbonsäuren.

Allgemeines über Bildung und Verhalten halogenirter Carbonsäuren.

Chlor- und Bromderivate der Carbonsäuren können direct durch Substitution aus den Säurehydraten oder Derivaten derselben gewonnen werden.

Bei den Säurehydraten selbst freilich erfolgt die Substitution in der Regel — namentlich am Anfang der Reaction — nicht leicht und erfordert, um einigermassen vollständig zu werden, höhere Temperatur, längere Einwirkungsdauer, Unterstützung durch Belichtung oder durch Gegenwart von Halogenüberträgern. In der Reihe der Fettsäuren erweisen sich die einzelnen Säuren der Substitution um so leichter zugänglich, je höher ihr Moleculargewicht ist. Beim Erhitzen molecularer Mengen von Brom und Säurehydrat in zugeschmolzenen Röhren auf 100° wurde z. B. gefunden, dass die Substitution bei der Essigsäure erst nach 40 St., bei der Propionsäure schon nach 10 St., bei der Buttersäure in weniger als 7 St. bis zum Betrage von 15 % vorgeschritten war[1].

Viel leichter als die Hydrate, lassen sich die Anhydride oder Bromide (vgl. S. 349) bezw. Chloride halogeniren[2]. Essigsäurehydrat z. B. muss mit Brom tagelang im Wasserbade erhitzt werden, wenn man eine reichliche Bromirung erzielen will, Essigsäureanhydrid und Acetylbromid dagegen werden von Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen und sind bei 100° schon nach kurzer Zeit vollständig substituirt. Von diesem Umstand zieht man besonders für die Darstellung bromirter Säuren Nutzen[3].

Man verwendet zur Bromirung die Säurebromide in dem rohen Zustande, wie sie beim Zusammenbringen des Säurehydrats mit Brom und rothem Phosphor resultiren, und verfährt daher folgendermassen (HELL-VOLHARD-ZELINSKY'sche Bromirungsmethode): zu dem in einem Rückflussapparat befindlichen Gemisch von Säurehydrat und amorphem Phosphor lässt man anfangs langsam, später rascher Brom zutropfen, erwärmt darauf allmählich auf etwa 80° und erhält bei dieser Temperatur einige Zeit. Das Brom vereinigt sich zunächst mit dem Phosphor zu Phosphorpentabromid, welches aus dem Säurehydrat das Säurebromid erzeugt, und substituirt dann das entstandene Bromid. Zur Berechnung der in Reaction zu bringenden Mengen kann für die Monobromirung von einbasischen Säuren die Gleichung:

---

[1] Vgl. HELL u. URECH, Ber. **13**, 531 (1880).

[2] HELL, Ber. **14**, 891 (1881). — MICHAEL, J. pr. [2] **35**, 92 (1887). — Vgl. auch JAZUKOWITSCH, Ztschr. Chem. **1868**, 235.

[3] HELL, Ber. **14**, 891 (1881); **21**, 1726 (1888). — VOLHARD, Ann. **242**, 141 (1887). Ber. **21**, 1904 (1888). — ZELINSKY, Ber. **20**, 2026 (1887). — AUWERS u. BERNHARDI, Ber. **24**, 2216 (1891).

$$3C_nH_{2n+1}\cdot CO_2H + P + 11Br = 3C_nH_{2n}Br\cdot COBr + HPO_3 + 5HBr,$$

für die Dibromirung zweibasischer Säuren die Gleichung:

$$3C_nH_{2n}(CO_2H)_2 + 2P + 22Br = 3C_nH_{2n-2}Br_2(COBr)_2 + 2HPO_3 + 10HBr$$

dienen, doch giebt man schliesslich — um während der Operation unvermeidliche Bromverluste zu decken — noch weitere Mengen Brom hinzu, bis die Bromwasserstoffentwickelung völlig aufgehört hat, und das Kühlrohr auch nach halbstündiger Digestion noch von rothen Bromdämpfen erfüllt bleibt; auch wendet man zweckmässig einen kleinen Ueberschuss von Phosphor an. Das Reactionsgemisch zersetzt man, nachdem man das noch vorhandene Brom abdestillirt hat, entweder behufs Gewinnung der Säure durch Eintragen in Wasser oder behufs Gewinnung des Aethylesters durch Eintragen in absoluten Alkohol.

Wie Phosphor, so hat sich auch Schwefel[1] als vortrefflicher Ueberträger für die Chlorirung und Bromirung von Fettsäuren erwiesen; vermuthlich beruht seine Wirksamkeit ebenfalls auf einer Ueberführung der Säurehydrate in Chloride bezw. Bromide durch die Halogenverbindungen des Schwefels.

Ueber die Art und Weise, wie der Eintritt der Bromatome bei der Bromirung unter den eben beschriebenen Bedingungen der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode erfolgt, sind systematische Untersuchungen[2] bei Mono- und Dicarbonsäuren ausgeführt, welche zu bemerkenswerthen Ergebnissen geführt haben. Für eine Anzahl der niederen Glieder lässt sich leicht der Nachweis führen (vgl. S. 718—719), dass das eintretende Bromatom ein zur Carboxylgruppe in α-Stellung befindliches Wasserstoffatom substituirt, z. B.:

$$CH_3\cdot CHBr\cdot CO_2H,\quad CH_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CO_2H,\quad (CH_3)_2CBr\cdot CO_2H.$$

Es zeigt sich ferner, dass alle Mono- und Dicarbonsäuren, sofern dieselben α-ständige Wasserstoffatome besitzen, der Bromirung leicht zugänglich sind, dass aber im Gegensatz dazu solche Säuren, in welchen keine α-Wasserstoffatome vorhanden sind, bei dem Versuch der Bromirung unter denselben Bedingungen keine Substitutionsprodukte liefern[3], so die Säuren:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C-CO_2H\\ \quad\quad\;|\\ (CH_3)_2C-CO_2H\end{array}\qquad\qquad (CH_3)_3C\cdot CO_2H.$$

Tetramethylbernsteinsäure — Trimethylessigsäure

Man schliesst daraus, dass alle nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode gewonnenen bromirten Säuren die Bromatome in der α-Stellung enthalten, und man kann umgekehrt bei Carbonsäuren von zweifelhafter Structur die Feststellung der Bromirbarkeit oder Nichtbromirbarkeit nach dieser Methode als diagnostisches Mittel für die Prüfung auf Gegenwart α-ständiger Wasserstoffatome benutzen.

Wenn sich hiernach nur die α-ständigen Wasserstoffatome der Sub-

---

[1] Auger u. Béhal, Bull. [3] **2**, 145 (1888). — Leperq, Bull. [3] **7**, 359 (1892). — Genvresse, ebenda, 364.

[2] Auwers u. Bernhardi, Ber. **24**, 2209 (1891).

[3] Auwers u. V. Meyer, Ber. **23**, 305 (1890). — Reformatsky, ebenda, 1594.

stitution zugänglich erweisen[1], so muss man sich ferner die Frage vorlegen, ob sich die Substitution auf alle α-ständigen Wasserstoffatome erstreckt oder beschränkt bleibt. Es hat sich ergeben, dass auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Brom und verhältnissmässig langer Einwirkungsdauer die Bromirung nur in ganz untergeordnetem Mass weiter fortschreitet, nachdem neben jeder Carboxylgruppe ein α-Wasserstoffatom ersetzt ist. Sofern also neben jeder Carboxylgruppe sich α-Wasserstoffatome befinden, nehmen Monocarbonsäuren in der Regel ein, Dicarbonsäuren zwei Bromatome auf; bei einzelnen Dicarbonsäuren, die nach dieser Regel leicht Dibromderivate liefern sollten, — z. B. Bernsteinsäure und ihren Homologen — ist indessen beobachtet, dass die Einführung des zweiten Bromatoms nur schwierig gelingt, bezw. dass unter den Bedingungen der Reaction schon Bromwasserstoffabspaltung unter Bildung einer monobromirten ungesättigten Säure erfolgt.

Bei energischeren Halogenirungsbedingungen kann sich die Substitution auch auf mehrere in der Nachbarschaft einer Carboxylgruppe befindliche Wasserstoffatome erstrecken; so giebt Essigsäure durch Chloriren im Sonnenlicht Di- und Trichloressigsäure, durch Bromiren in Gegenwart von Schwefel bei etwa 150° Dibromessigsäure, Propionsäure bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 220° α_2-Dibrompropionsäure $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$.

Eigenthümlich verhalten sich die höheren Fettsäuren (z. B. Stearinsäure) beim Erhitzen mit der äquimolecularen Menge Brom in geschlossenen Röhren auf 130—140°; während alles Brom verbraucht wird, bleibt etwa die Hälfte der Fettsäure unverändert, der Rest wird in das Monobromderivat einer um zwei Wasserstoffatome ärmeren Säure (z. B. Oelsäure) verwandelt[2].

Jodatome führt man in der Regel nicht direct durch Substitution ein; die Chlorderivate — z. B. Chloressigester — können durch Digestion mit Jodkalium leicht in die entsprechenden Jodderivate übergeführt werden.

Während nach Obigem die Substitution der gesättigten Carbonsäuren zu α-Halogenderivaten führt, bietet die Addition der Halogenwasserstoffsäuren an ungesättigte Säuren die Möglichkeit, Halogenatome an die der Carboxylgruppe ferner stehenden Kohlenstoffatome anzulagern (vgl. S. 495—496, 498, 499, 504, 505, 508). Es werden nämlich in der Regel die Halogenwasserstoffsäuren von $\Delta^{\alpha,\beta}$-Säuren unter Bildung von β-Halogenderivaten:

$$CH_2 : CH \cdot CO_2H + HCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$$
$$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H + HJ = CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CO_2H,$$

von $\Delta^{\beta,\gamma}$- und $\Delta^{\gamma,\delta}$-Säuren unter Bildung von γ-Halogenderivaten fixirt:

$$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H + HBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$$
$$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + HBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$$

(Ueber die Bedeutung des Zeichen Δ vgl. S. 491).

[1] Ueber die Analogie dieser Erscheinung mit dem Verhalten der Halogenalkyle bei der Halogenirung vgl. V. Meyer, Ber. **25**, 3310 (1892).

[2] Krafft u. Beddies, Ber. **25**, 481 (1892).

Wichtig ist auch die Bildung der β-Jodpropionsäure aus Glycerinsäure durch Einwirkung von Jodphosphor:

$$\underset{\text{Glycerinsäure}}{CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H} \longrightarrow \underset{\beta\text{-Jodpropionsäure}}{CH_2J\cdot CH_2\cdot CO_2H};$$

sie entspricht der Bildung von Jodalkylen aus mehrwerthigen Alkoholen (vgl. S. 182).

Durch Addition der Halogene an ungesättigte Säuren gewinnt man Polyhalogenderivate der Carbonsäuren, z. B.:

$$CH_3\cdot CH : CH\cdot CO_2H + Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H$$
$$CO_2H\cdot CBr : CH\cdot CO_2H + Br_2 = CH_3\cdot CBr_2\cdot CHBr\cdot CO_2H$$
$$CO_2H\cdot CH : CH\cdot CH : CH\cdot CO_2H + 2Br_2 = CO_2H\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H.$$

Das Verhalten der halogenirten Carbonsäuren wird zunächst durch die Gegenwart der Carboxylgruppe bestimmt. Sie zeigen die Reactionen der Carbonsäuren — Salzbildung, Bildung von Estern, Chloriden etc. —, aber die saure Natur der Carboxylgruppe wird, wie vorauszusehen, durch das Vorhandensein anderer elektronegativer Bestandtheile in demselben Molecül noch erheblich gesteigert. Dies ergiebt sich deutlich bei einem Vergleich der durch Bestimmung des elektrischen Leitvermögens ermittelten Dissociationsconstante K (s. S. 640—641) für die Essigsäure und deren Halogenderivate[1]:

Essigsäure	: K = 0·00180.
Monochloressigsäure	: K = 0·155.
Monobromessigsäure	: K = 0·138.
Monojodessigsäure	: K = 0·075.
Dichloressigsäure	: K = 5·14.
Trichloressigsäure	: K = 121.

Diejenigen halogenirten Säuren, deren Halogenatome ähnlich wie in den Halogenalkylen an gesättigte Kohlenstoffatome gebunden sind, zeigen in Bezug auf die Austauschbarkeit des Halogens grosse Reactionsfähigkeit (vgl. S. 183, 185); sie sind, wie die Halogenalkyle, zu zahlreichen doppelten Umsetzungen befähigt, z. B.:

$$CH_2Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + NaO\cdot C_2H_5 = CH_2(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + NaCl$$
$$CH_2Cl\cdot CO_2H + NH_3 = CH_2(NH_2)\cdot CO_2H + HCl$$
$$CH_2Cl\cdot CO_2K + KCN = CH_2(CN)\cdot CO_2K + KCl$$
etc.,

und stellen daher — namentlich in Form ihrer Ester angewendet — äusserst wichtige Hülfsmittel der organischen Synthese dar. Es sei daran erinnert, dass bei einer grossen Zahl der in den letzten Kapiteln besprochenen synthetischen Bildungsweisen für mehrbasische Säuren von diesem Umstand Gebrauch gemacht wurde.

Manche Reactionen werden wesentlich durch die gegenseitige Stellung der Halogenatome und der Carboxylgruppen beeinflusst; es tritt dies

[1] Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. 3, 176 (1889). — Walden, ebenda, 10, 647 (1892).

namentlich in dem Verhalten der halogenirten Säuren beim Kochen mit Wasser oder bei der Einwirkung von wässrigen oder alkoholischen Alkalien — d. h. also Mitteln, welche einen Austausch der Halogenatome gegen Hydroxyl bezw. Alkoxyl bewirken können, — hervor. Dieser Austausch verläuft bei den α-halogenirten Säuren meist sehr glatt[1]; schon durch anhaltendes Kochen mit Wasser werden z. B. Chloressigsäure, α-Bromisobuttersäure etc. in die entsprechenden Oxysäuren übergeführt. Dagegen wird diese Reaction bei den β-halogenirten Säuren[2] von anderen Processen begleitet oder auch ganz in den Hintergrund gestellt; beim Kochen mit Wasser oder mit alkoholischen Alkalien gehen diese Säuren nämlich zum grossen Theil unter Halogenwasserstoffabspaltung in ungesättigte Säuren über (vgl. S. 488—489); beim Erwärmen mit kohlensauren Alkalien in wässriger Lösung — zuweilen auch schon in der Kälte beim Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium — erleiden sie in beträchtlichem Umfang eine weitergehende Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkalibromid, die bei den Monohalogenderivaten der Monocarbonsäuren einen ungesättigten Kohlenwasserstoff:

$$CH_3\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2Na = CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_3 + NaBr + CO_2,$$

bei den α-β-Dihalogenderivaten der Monocarbonsäuren das Halogenderivat eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs:

$$CH_3\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2Na = CH_3\cdot CH:CHBr + NaBr + CO_2,$$

bei den Halogenderivaten von Dicarbonsäuren eine ungesättigte Monocarbonsäure:

$$\begin{array}{c} CH_3\cdot CBr\cdot CO_2Na \\ | \\ CH_2\cdot CO_2Na \end{array} = \begin{array}{c} CH_3\cdot C\cdot CO_2Na \\ \| \\ CH_2 \end{array} + NaBr + CO_2$$

entstehen lässt. Die γ-monobromirten Säuren[3] endlich zerfallen beim Neutralisiren mit kohlensauren Alkalien oder beim Kochen mit Wasser glatt in Lactone (innere Anhydride von Oxysäuren, vgl. S. 760) und Bromalkali bezw. Bromwasserstoff, z. B.:

$$CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH = HBr + CH_3\cdot \underbrace{CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO}_{O}.$$

Die β-γ-dibromirten Säuren liefern beim Kochen mit Wasser oder beim Stehenlassen in schwach alkalischer Lösung als erstes Zersetzungsprodukt ein gebromtes Lacton:

$$\begin{array}{r} C_2H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2 \\ | \\ CO\cdot OH \end{array} = \begin{array}{l} C_2H_5\cdot CH\cdot CHBr\cdot CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ \quad\;\; O\text{———}CO \end{array} + HBr,$$

[1] ERLENMEYER, Ber. **14**, 1318 (1881). — HELL u. WALDBAUR, Ber. **10**, 449 (1877). — BISCHOFF, Ber. **24**, 1041 (1891). — THOMSON, Ann. **200**, 75 (1880).

[2] Vgl. ERLENMEYER, Ber. **14**, 1318 (1881). — FITTIG, Ann. **200**, 88 (1880); **208**, 114 (1881); **259**, 34 (1890). Ber. **26**, 41 (1893). — WISLICENUS, Abhandlungen d. kgl. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. **24**, 57 (1887).

[3] FITTIG, Ann. **208**, 116 (1881).

welches bei längerer Einwirkung theilweise in das entsprechende Oxylacton, theilweise in eine γ-Ketonsäure (Kap. 39) übergeht[1].

I. Halogenderivate der Fettsäuren.

Chlorameisensäure Cl·CO·OH, die nur in Gestalt ihrer Ester existenzfähig ist, kann auch als Halbchlorid des Kohlensäurehydrats:



aufgefasst werden und wird später unter den Kohlensäurederivaten besprochen werden (vgl. Chlorkohlensäureester Kap. 41).

Halogenderivate der Essigsäure.

Monochloressigsäure[2] $CH_2Cl \cdot CO_2H$ bildet farblose Krystalle, die an feuchter Luft zerfliessen, ist in der Kälte fast geruchlos, schmilzt bei 63° und siedet bei 185—187°. Die geschmolzene, dann etwas über den Schmelzpunkt erwärmte und wieder erstarrte Säure scheint eine labile Modification darzustellen; sie schmilzt schon bei 52—52·5°; berührt man sie aber mit einem Krystall gewöhnlicher Chloressigsäure, so wandelt sie sich wieder in die stabile Modification um; die Krystalle werden dadurch opak und schmelzen nun wieder bei 63°. Chloressigsäure zieht auf der Haut Blasen; ihr Dampf reizt stark zu Thränen.

Darstellung von Monochloressigsäure[3]: Chlor wird in die siedende Mischung von 1 Theil Schwefel und 10 Theilen Eisessig eingeleitet; nach Beendigung der Einwirkung wird die Säure aus dem Reactionsprodukt, das bei gut gelungener Operation daneben nur geringe Mengen Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid enthält, durch Destillation rein abgeschieden. — Darstellung von Chloressigsäureäthylester[4] $CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (farbloses Oel, für Synthesen vielfach verwendet, Siedepunkt 145°, spec. Gew. bei 20° 1·158): Man erwärmt 200 g Chloressigsäure, 120 g Alkohol und 25 g concentrirte Schwefelsäure 6 St. auf dem Wasserbade, versetzt nach dem Erkalten mit dem gleichen Volum Wasser und rectificirt den dadurch als Oelschicht abgeschiedenen Ester.

[1] Fittig, Ann. **268**, 55 (1891).

[2] Vgl. R. Hoffmann, Ann. **102**, 1 (1857). — Gal, Ann. **122**, 374 (1862). — Müller, Ann. **133**, 156 (1865). — Buchanan, Ber. **4**, 340, 863 (1871). — Schreiber, J. pr. [2] **13**, 436 (1876). — Thomson, Ann. **200**, 75 (1880). — Fürst, Ann. **206**, 81 (1880). — Beckurts u. Otto, Ber. **14**, 576 (1881). — Tollens, Ber. **17**, 664 (1884). — Michael, J. pr. [2] **35**, 96 (1887). — Kraut u. Goldberg, Ber. **23**, 2577 (1890).

[3] Vgl. Hentschel, Ber. **17**, 1286 (1884). — Auger u. Béhal, Bull. [3] **2**, 145 (1889).

[4] Willm, Ann. **102**, 109 (1857). — Conrad, Ann. **188**, 218 (1877). — Pribram u. Handl, Monatsh. **2**, 696 (1881). — Brühl, Ann. **203**, 21 (1880). — Schiff, Ann. **220**, 108 (1882). — Fittig u. Erlenbach, Ber. **21**, 2138, 2647 (1888). Ann. **269**, 14 (1891).

Dichloressigsäure[1] $CHCl_2 \cdot CO_2H$ ist im Gegensatz zur einfach chlorirten Säure bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; sie siedet bei 189—191° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·522. Zur Darstellung wird am besten ihre sehr merkwürdige Bildung[2] bei der Einwirkung von Cyankalium (bezw. Ferrocyankalium) auf Chloral $CCl_3 \cdot CHO$ benutzt; man kann sich vorstellen, dass in dieser eigenthümlichen Reaction, die unter stromweiser Entwickelung von Blausäure verläuft, die eine Hälfte des Chloralmolecüls — die Aldehydgruppe — durch den Sauerstoff eines Wassermolecüls zur Carboxylgruppe oxydirt wird, während gleichzeitig der Wasserstoff aus der anderen Hälfte ein Chloratom eliminirt:

$$KCN + \begin{matrix} CCl_3 \cdot COH \\ H_2 \cdot O \end{matrix} = HCN + KCl + CHCl_2 \cdot CO_2H \,.$$

Trichloressigsäure[3] $CCl_3 \cdot CO_2H$ bildet rhomboëdrische, zerfliessliche Krystalle, schmilzt bei 52° und siedet bei 195°. Sie kann sehr bequem durch Oxydation von Chloral mit Salpetersäure gewonnen werden. Sie zerfällt sehr leicht — schon beim Kochen der wässrigen Lösung — in Chloroform und Kohlensäure (vgl. S. 68). Sie wirkt sehr stark ätzend und findet als Aetzmittel medicinische Verwendung. In Bezug auf die hypnotische Wirkung des Chlorals ist es von pharmakologischem Interesse, dass die dem Chloral so nahestehende Trichloressigsäure keine Spur von schlafmachender Wirkung entfaltet.

Die Entdeckung der Trichloressigsäure durch Dumas war für die Entwickelung der chemischen Theorien von grosser Bedeutung[4]. Die Erkenntniss, dass trotz der Substitution von Wasserstoff durch Chlor der Charakter der Stammsubstanz im Wesentlichen nicht verändert war,

[1] Geuther u. Fischer, Jb. **1864**, 316. — Maumené, Ann. **133**, 154 (1865). — Müller, ebenda, 159. — Claus u. Weiss, Ber. **11**, 496, 1043 (1878); **14**, 1066 (1881). — Beckurts u. Otto, Ber. **14**, 578, 585, 1618 (1881). — Bogomolez, ebenda, 2066. — Brühl, Ann. **203**, 22 (1880). — Friedrich, Ann. **206**, 254 (1881). — Schiff, Ann. **220**, 108 (1882).

[2] Wallach, Ann. **173**, 288 (1874). Ber. **9**, 1212 (1876); **10**, 1525, 2120 (1877). — Pinner u. Fuchs, Ber. **10**, 1066 (1877). — V. Meyer, ebenda, 1740. — Claus, Ber. **11**, 498 (1878).

[3] Dumas, Ann. **32**, 101 (1839). — Kolbe, Ann. **54**, 183 (1845). — Judson, Ber. **3**, 782 (1870). — Rathke, Ann. **161**, 166 (1872). — Clermont, Compt. rend. **73**, 112, 501 (1871); **74**, 942, 1491 (1872); **76**, 774 (1873). Ber. **9**, 191 (1876). — Claus, Ber. **9**, 225 (1876). Ann. **191**, 58 (1878). — Klien, Jb. **1876**, 521. — Henry, Ber. **12**, 1844 (1879). — Brühl, Ann. **203**, 22 (1880). — Hübner u. Friederici, Ann. **209**, 363 (1881). — Schiff, Ann. **220**, 108 (1882). — Beckurts u. Otto, Ber. **14**, 588 (1881). — Bourgoin, Compt. rend. **94**, 448 (1882). — Silberstein, Ber. **17**, 2663 (1884). — Seubert, Ber. **18**, 3339 (1885). — Hermann u. v. Gendré, Jb. **1886**, 1866. — Küster, Ztschr. f. physik. Chem. **8**, 587 (1891).

[4] Näheres vgl. in Ladenburg's Entwickelungsgeschichte der Chemie (Braunschweig, 1887), S. 178 ff. — E. v. Meyer, Geschichte der Chemie (Leipzig, 1889), S. 226 ff.

führte DUMAS zum Kampf gegen die damals fast allgemein angenommenen. dualistischen Anschauungen von BERZELIUS und zur Aufstellung der älteren Typentheorie. Die neuen Ansichten, die Dumas im Anschluss an seine Entdeckung entwickelte, wirkten auf seine Zeitgenossen so befremdend, dass sie von den hervorragendsten deutschen Chemikern jener Zeit zunächst kaum einer ernsten Discussion gewürdigt, sondern in einer ironisch gehaltenen, mit der Unterschrift „S. C. H. Windler" gezeichneten Mittheilung[1] verspottet wurden.

Monobromessigsäure[2] $CH_2Br \cdot CO_2H$ schmilzt bei 50—51°, siedet bei 208°; der Aethylester siedet bei 159°. — **Dibromessigsäure**[3] $CHBr_2 \cdot CO_2H$ schmilzt bei 45—50°. siedet unter geringer Zersetzung bei 232—234°. — **Tribromessigsäure**[4] $CBr_3 \cdot CO_2H$ bildet tafelförmige, glänzende, luftbeständige Krystalle, schmilzt bei 129—130° und siedet unter Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff bei 245°.

Monojodessigsäure[5] $CH_2J \cdot CO_2H$ wird auf bequeme Weise gewonnen, indem man Chloressigsäure mit Jodkalium in wässriger Lösung längere Zeit auf 60° erhitzt[6]; nach dem Extrahiren mit Aether erhält man braune Jodessigsäure, die auf Thon abgepresst wird; sie krystallisirt aus Wasser in farblosen, luftbeständigen Tafeln, bleibt bei wochenlangem Aufbewahren am Lichte weiss, schmilzt bei 82° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Der Aethylester siedet bei 178—180° und besitzt einen äusserst scharfen, die Augen angreifenden Geruch. **Dijodessigsäure**[7] $CHJ_2 \cdot CO_2H$ bildet gelbe, in Wasser kaum lösliche Krystalle.

Monohalogenderivate der Essigsäurehomologen.

Die Gewinnung der **α-Bromderivate von Essigsäurehomologen** durch directe Bromirung der Säurebromide ist S. 709—710 besprochen. Die folgende Tabelle Nr. 39 giebt eine Zusammenstellung der so erhaltenen Säuren bezw. ihrer Aethylester. Zur Ergänzung sei bemerkt, dass die

---

[1] WÖHLER, LIEBIG's Ann. **33**, 308 (1840). (Vgl. A. W. HOFMANN's Nekrolog auf WÖHLER, Ber. **15**, 3258 (1882).

[2] PERKIN u. DUPPA, Ann. **108**, 106 (1858). — NAUMANN, Ann. **129**, 257 (1863). — GAL, Ann. **129**, 54 (1864). — KEKULÉ, Ann. **130**, 19 (1864). — GLÖCKNER, Ann. Suppl. **7**, 107 (1869). — DEMOLE, Ber. **9**, 561 (1876); **11**, 316 (1878). — KACHLER, Monatsh. **2**, 558 (1881). — MICHAEL, Ber. **16**, 2502 (1883). — AUWERS u. BERNHARDI, Ber. **24**, 2218 (1891).

[3] PERKIN u. DUPPA, Ann. **108**, 111 (1858); **110**, 115 (1859). Ztschr. Chem. **1868**, 424. — GAL, Ann. **129**, 55 (1864). — DEBUS, Ztschr. Chem. **1866**, 188. — SCHÄFFER, Ber. **4**, 368 (1871). — PERKIN, Jb. **1877**, 695. — BENEDIKT, Ann. **189**, 169 (1877). — DEMOLE, Ber. **11**, 318 (1878). — BECKURTS u. OTTO, Ber. **14**, 583 (1881). — AUWERS u. BERNHARDI, Ber. **24**, 2219 (1891) — GENVRESSE, Bull. [3] **7**, 365 (1892).

[4] GAL, Ann. **129**, 56 (1864). — SCHÄFFER, Ber. **4**, 370 (1871). — PETRIEFF, Ber. **8**, 731 (1875). — AUWERS u. BERNHARDI, Ber. **24**, 2228 (1891). — KÜSTER, Ztschr. f. physik. Chem. **8**, 587 (1891).

[5] PERKIN u. DUPPA, Ann. **112**, 125 (1859). — KEKULÉ, Ann. **131**, 223 (1864). — BUTLEROW, Ber. **5**, 479 (1872). — BRIX, Ann. **225**, 150 (1884). — HENRY, Compt. rend. **100**, 117 (1885). — WALDEN, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 647 (1892).

[6] V. MEYER, Unveröffentl. Beobachtg.

[7] PERKIN u. DUPPA, Ann. **117**, 351 (1860). — CURTIUS, Ber. **18**, 1286 (1885). J. pr. [2] **38**, 433 (1888).

Tabelle Nr. 39.

Name der Säure.	Formel der Säure.	Schmelzpunkt der Säure.	Schmelzpunkt des Aethylesters.	Siedepunkt des Aethylesters.	Specifisches Gewicht des Aethylesters.
α-Brompropionsäure[1, 13.41]	$CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2H$	+24·5°	flüss.	162°	1·396 (11°)
α-Brombuttersäure[1.4.6.13—20.41]	$C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$	flüss.	flüss.	184°	1·345 (12°)
α-Bromisobuttersäure[6.13.20—24.37.38]	$(CH_3)_2CBr \cdot CO_2H$	+48°	flüss.	164°	1·328 (0°)
α-Bromvaleriansäure[25]	$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$	—	flüss.	190—192°	1·226 (18°)
α-Bromisovaleriansäure[13.14.19.26—29.39]	$(CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO_2H$	+44°	flüss.	186°	1·278 (12°)
α-Brommethyläthylessigsäure[30]	$(CH_3)(C_2H_5)CBr \cdot CO_2H$	—	flüss.	185°	1·227 (18°)
α-Bromcapronsäure[13.19.31]	$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CHBr \cdot CO_2H$	—	flüss.	205—210°	—
α-Bromönanthsäure[19.32]	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CHBr \cdot CO_2H$	—	flüss.	220—225°	—
α-Bromcaprylsäure[13]	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHBr \cdot CO_2H$	—	flüss.	245—247°	—
—	—	—	—	—	—
α-Bromcaprinsäure[13]	$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CHBr \cdot CO_2H$	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
α-Bromlaurinsäure[13]	$CH_3 \cdot (CH_2)_9 \cdot CHBr \cdot CO_2H$	+30—31·5°	—	—	—
—	—	—	—	—	—
α-Brommyristinsäure[33]	$CH_3 \cdot (CH_2)_{11} \cdot CHBr \cdot CO_2H$	+31°	—	—	—
—	—	—	—	—	—
α-Brompalmitinsäure[13.34]	$CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot CHBr \cdot CO_2H$	52°	+23—24°	221—222° (18 mm)	—
—	—	—	—	—	—
α-Bromstearinsäure[13.35.36]	$CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot CHBr \cdot CO_2H$	60°	+35—36°	—	—
—	—	—	—	—	—
Bromcerotinsäure[40]	$C_{27}H_{53}O_2Br$	65—66°	—	—	—

Citate zu der Tabelle Nr. 39 auf S. 717: [1] Friedel u. Machuca, Ann. **120**, 283, 286 (1861). — [2] Kekulé, Ann. **130**, 16 (1864). — [3] Henry, Ann. **156**, 176 (1870). — [4] Schreiner, Ann. **197**, 13 (1879). — [5] Scherks, Monatsh. **2**, 541 (1881). — [6] Thomson, Ann. **200**, 75 (1880). — [7] Bischoff, Ann. **206**, 319 (1880). — [8] Gottstein, Ann. **216**, 31 Anm. (1882). — [9] Volhard u. Weinig, Ann. **242**, 163 (1887). — [10] Beckurts u. Otto, Ber. **18**, 222 (1885). — [11] Zelinsky, Ber. **20**, 2026 (1887). — [12] Hell u. Rothberg, Ber. **22**, 60 (1889). — [13] Auwers u. Bernhardi, Ber. **24**, 2219 (1891). — [14] Borodin, Ann. **119**, 122 (1860). — [15] Tupolew, Ann. **171**, 244, 248 (1873). — [16] Naumann, Ann. **119**, 115 (1861). — [17] Wislicenus u. Urech, Ann. **165**, 93 (1872). — [18] Schneider, Ann. **120**, 279 Anm. (1861). — [19] Cahours, Ann. Suppl. **2**, 77, 83 (1862). — [20] Markownikow, Ann. **153**, 229, 243 (1869); **182**, 329, 336 (1876). — [21] Engelhorn, Ann. **200**, 68 (1880). — [22] Hell u. Wittekind, Ber. **7**, 320 (1874). — [23] Hell u. Waldbaur, Ber. **10**, 448 (1877). — [24] Bischoff, Ber. **24**, 1041 (1891). — [25] Juslin, Ber. **17**, 2504 (1884). — [26] Ley u. Popow, Ann. **174**, 63 (1874). — [27] Fittig u. Clark, Ann. **139**, 199 (1866). — [28] Volhard u. Schleicher, Ann. **242**, 163 (1887). — [29] Hell u. W. Mayer, Ber. **22**, 48 (1889). — [30] Böcking, Ann. **204**, 23 (1880). — [31] Hell u. Lumpp, Ber. **17**, 2217 (1884). — [32] Hell u. Schüle, Ber. **18**, 625 (1885). — [33] Hell u. Twerdomedow, Ber. **22**, 1745 (1889). — [34] Hell u. Jordanoff, Ber. **24**, 938, 987 (1891). — [35] Oudemans, Jb. **1863**, 334. — [36] Hell u. Sadomsky, Ber. **24**, 2390 (1891). — [37] Kachler, Monatsh. **2**, 562 (1881). — [38] Zelinsky u. Besredka, Ber. **24**, 466 (1891). — [39] Schleicher, Ann. **267**, 115 (1891). — [40] Marie, Bull. [3] **7**, 111 (1892). — [41] Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 650, 655 (1892).

niederen und mittleren gebromten Säuren nicht nur in Form ihrer Ester, sondern auch in freiem Zustand unzersetzt destillirt werden können (α-Brompropionsäure z. B. siedet bei 205°, α-Bromisovaleriansäure bei 230°). Die Löslichkeit in Wasser nimmt mit dem Aufsteigen in der Reihe ab; α-Brombuttersäure erfordert schon etwa 15 Th. Wasser zur Lösung; α-Bromstearinsäure ist in Wasser unlöslich, wirkt auch nicht mehr, wie die Bromderivate der niederen Säuren, reizend auf die Haut.

Wie bereits mehrfach erwähnt, werden die leicht erhältlichen Ester dieser gebromten Säuren sehr häufig für Synthesen der verschiedensten Art benutzt, die dann oft als Grundlage für die Beurtheilung der Constitution der Reactionsprodukte dienen. Man nimmt bei solchen Schlüssen an, dass alle diese durch directe Bromirung gewonnenen Säuren Brom in der α-Stellung zu Carboxyl enthalten. Für die Berechtigung dieser Annahme konnten schon S. 710 gewichtige Gründe angeführt werden, denen hier noch zwei weitere Beweise angereiht werden mögen:

1. Soweit bisher untersucht, sind die Oxysäuren, welche aus den durch directe Bromirung erhaltenen Säuren nach Austausch des Bromatoms gegen Hydroxyl entstehen, identisch mit denjenigen Oxysäuren, welche aus Aldehyden bezw. Ketonen durch Anlagerung von Blausäure und Verseifung der Cyanhydrine gewonnen werden (vgl. S. 740—741) und nach dieser Bildungsweise Hydroxyl und Carboxyl zweifellos an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten[1], z. B.:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3\cdot CH_2\cdot CO_2H \longrightarrow CH_3\cdot CHBr\cdot CO_2H \longrightarrow \\ CH_3\cdot CHO \longrightarrow CH_3\cdot CH(OH)\cdot CN \longrightarrow \end{array}\right\} CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$$

$$\left.\begin{array}{l} (CH_3)_2CH\cdot CO_2H \longrightarrow (CH_3)_2CBr\cdot CO_2H \longrightarrow \\ (CH_3)_2CO \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)\cdot CN \longrightarrow \end{array}\right\} (CH_3)_2C(OH)\cdot CO_2H\,.$$

[1] Vgl. unter den oben stehenden Citaten zur Tabelle Nr. 39: Nr. 1, 6, 10, 20, 23, 25, 30.

Es ist dies festgestellt für die Bromderivate der Propionsäure, beider Buttersäuren, der normalen Valeriansäure und der Methyläthylessigsäure.

2. Soweit bisher untersucht, erweisen sich ferner die Dicarbonsäuren, welche man aus den in Frage stehenden bromirten Säuren erhält, wenn man Brom gegen Cyan austauscht und darauf verseift, als Homologe der Malonsäure (vgl. S. 651, 655), da sie beim Erhitzen sich leicht in Kohlensäure und Fettsäuren spalten[1], z. B:

$$CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot CH_2\cdot CO_2H \longrightarrow CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot CHBr\cdot CO_2H \longrightarrow$$

$$CH_3(CH_2)_4\cdot CH\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown CO_2H\end{matrix} \longrightarrow CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot CH\begin{matrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H\end{matrix} \longrightarrow CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot CH_2\cdot CO_2H.$$

Dies ist z. B. controllirt für die Bromderivate der normalen Buttersäure, Oenanthsäure und Palmitinsäure.

Unter den **Monohalogenderivaten der Essigsäurehomologen, deren Halogenatom von der Carboxylgruppe entfernter steht,** ist für synthetische Zwecke besonders wichtig die vielfach verwendete **β-Jodpropionsäure**[2] (Bildung vgl. S. 712), welche glasglänzende Krystallblätter darstellt, bei 82° schmilzt, in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser wenig löslich ist. Ihre Constitution ergiebt sich aus ihrer Ueberführbarkeit in Bernsteinsäure:

$$CH_2J\cdot CH_2\cdot CO_2H \longrightarrow CN\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \longrightarrow CO_2H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H,$$

ferner aus dem Umstand, dass die durch Kochen mit Wasser aus ihr entstehende Oxypropionsäure identisch ist mit der aus dem Glykolchlorhydrin (vgl. S. 616) erhältlichen Oxypropionsäure (Hydrakrylsäure, vgl. S. 758):

$$\begin{matrix} & & CH_2J\cdot CH_2\cdot CO_2H \searrow & \\ & & & CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H\,. \\ CH_2(OH)\cdot CH_2Cl & \longrightarrow & CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CN \nearrow & \end{matrix}$$

Darstellung von β-Jodpropionsäure[3]: Man lässt zu einer Mischung von 50 g Glycerin und 50 g Wasser, die sich in einem schmalen hohen Gefäss befindet, durch eine zur feinen Spitze ausgezogene Trichterröhre 50 g rauchende Salpetersäure fliessen, sodass sich letztere als schwerere Flüssigkeitsschicht unten ansammelt und erst allmählich im Laufe von Tagen sich mit der Glycerinlösung mischt. Nun lässt man 3—4 Tage in der Kälte stehen, verdampft darauf auf dem Wasserbad und erhält so einen von überschüssiger Salpetersäure freien Syrup, der neben anderen Produkten reichlich Glycerinsäure (vgl. S. 774—775) enthält. Diese rohe Glycerinsäure wird mit Wasser zu einer Lösung vom spec. Gew. 1·26 aufgenommen; von dieser Lösung giebt man Mengen von je 30 ccm zu einzelnen Portionen von Jodphosphor, die zuvor im Reactionskolben aus je 50 g Jod und 6·5 g gelbem Phosphor bereitet sind. Die Reaction tritt entweder von selbst ein oder wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet, verläuft dann unter stürmischer Entwickelung von Jodwasserstoff, den man als

---

[1] Vgl. unter den Citaten zur Tabelle 39 auf S. 718: Nr. 15, 17, 20, 31, 32, 34.

[2] Beilstein, Ann. **120**, 226 (1861); **122**, 366 (1862). — Moldenhauer, Ann. **131**. 328 (1864). — Kekulé, Ann. **131**, 223 (1864). — v. Richter, Ztschr. Chem. **1868**, 449. — Wislicenus, Ann. **166**, 1 (1872). — Thomson, Ann. **200**, 81 (1880). — Beckurts u. Otto, Ber. **18**, 224 (1885).

[3] Erlenmeyer, Ann. **191**, 284 Anm. (1877). — Rosenthal, Ann. **233**, 16 (1886). — V. Meyer, Ber. **19**, 3294 (1886); **21**, 24 (1888).

Nebenprodukt von Wasser absorbiren lassen kann, und wird nach Ablauf der ersten stürmischen Phase durch Erhitzen auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Jodwasserstoffentwickelung zu Ende geführt. Beim Erkalten erhält man nun einen Krystallanschuss von fast reiner β-Jodpropionsäure. — β-Jodpropionsäureäthylester[1,2] $CH_2J \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ siedet unter geringer Zersetzung bei 198—202° und besitzt bei 15° das spec. Gew, 1·679.

β-Chlorpropionsäure[2,3,4] $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Schmelzpunkt 41·5°, Siedepunkt 203—205°) und **β-Brompropionsäure**[4,5] $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Schmelzpunkt 62·5°) können aus β-Jodpropionsäure durch Einwirkung von Chlor bezw. Brom, aus Hydrakrylsäure $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ durch Erhitzen mit den Halogenwasserstoffsäuren, aus Akrylsäure durch Addition von Halogenwasserstoff (vgl. S. 495—496), endlich aus den entsprechenden Aldehyden, die bei der Addition der Halogenwasserstoffsäuren an Akroleïn entstehen (vgl. S. 523), durch Oxydation erhalten werden.

β-Halogenderivate der normalen Buttersäure[6]. β-Jodbuttersäure $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ entsteht sowohl aus Crotonsäure wie aus Isocrotonsäure durch Anlagerung von Jodwasserstoff (vgl. S. 499), krystallisirt schön, schmilzt niedrig, liefert beim Kochen mit Wasser β-Oxybuttersäure (vgl. S. 759), beim Kochen mit überschüssigen Alkalien feste Crotonsäure.

γ-Halogenderivate der normalen Buttersäure. γ-Chlorbuttersäure[7] $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Schmelzpunkt +10—10·5°, spec. Gew. 1·250(10°), in Wasser wenig löslich) ist aus Trimethylenchlorobromid erhalten:

$$CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Br \longrightarrow CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN \longrightarrow CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$$

und zerfällt bei der Destillation in Salzsäure und Butyrolacton. — γ-Brombuttersäure[8] $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Schmelzpunkt 32—33°) und γ-Jodbuttersäure[8] $CH_2J \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Schmelzpunkt 40—41°) sind aus Butyrolacton (vgl. S. 762, 763) durch Addition von Brom- bezw. Jodwasserstoff gewonnen:

$$\left.\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}\right\rangle O + HBr = \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot OH \\ CH_2 \cdot CH_2Br \end{matrix} .$$

γ-Bromvaleriansäure[9] $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (flüssig) entsteht sowohl aus Allylessigsäure wie aus Aethylidenpropionsäure durch Addition von Bromwasserstoff (vgl. S. 505); hieraus ergiebt sich ihre Constitution:

$$\left.\begin{matrix} CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}\right\} + HBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H .$$

---

[1] Wislicenus u. Limpach, Ann. **192**, 129 (1878). — Fittig u. Wolff, Ann. **216**, 128 (1883). — Lewkowitsch, J. pr. [2] **20**, 166 (1879). — Otto, Ber. **21**, 97 (1888).

[2] Henry, J. pr. [2] **31**, 126 (1885). [3] Lippmann, Ann. **129**, 81 (1864).

[4] Linnemann, Ann. **163**, 95 (1872). — v. Richter, Ztschr. Chem. **1868**, 450. — Beckurts u. Otto, Ber. **18**, 226, 846 Anm. (1885). — Lederer, J. pr. [2] **42**, 384 (1890). — Emery, Ber. **24**, 282 (1891).

[5] Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 650 (1892).

[6] Hemilian, Ann. **174**, 324 (1874). — Fittig u. Alberti, Ber. **9**, 1194 (1876). — Pinner, Ber. **12**, 2056 (1879); **17**, 2008 (1884). — Michael u. Freer, J. pr. [2] **40**, 95 (1889).

[7] Henry, Compt. rend. **101**, 1158 (1885).

[8] Henry, Compt. rend. **102**, 368 (1886).

[9] Fittig u. Messerschmidt, Ann. **208**, 94 (1881). — Fittig u. Fraenkel, Ann. **255**, 30 (1889).

Eine Reihe von homologen γ-bromirten Säuren[1] ist durch Addition von Bromwasserstoff an die S. 507—508 besprochenen Homologen der Aethylidenpropionsäure erhalten. Die Säuren stellen Oele dar und gehen durch Kochen mit Wasser leicht in Lactone (vgl. S. 761) über.

Die durch Addition von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff an Undecylensäure (S. 509—510) entstehenden **Monohalogenderivate der Undecylsäure**[2] scheinen die Structur $CH_2X \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$ zu besitzen, da die aus der Bromundecylsäure gewinnbare Dicarbonsäure (Dekamethylendicarbonsäure, vgl. S. 639, 678) ihrem Schmelzpunkt nach in die Reihe der normalen Dicarbonsäuren gehört.

Monohalogenderivate der Stearinsäure[3] $C_{18}H_{35}XO_2$ sind durch Anlagerung der Halogenwasserstoffsäuren an gewöhnliche Oelsäure, Elaïdinsäure und Isoölsäure (vgl. S. 511—514) erhalten; aus Oelsäure und Elaïdinsäure entstehen identische, aus Isoölsäure davon verschiedene Produkte.

Monochlorbehensäure[4] $C_{22}H_{43}ClO_2$ (Schmelzpunkt 38°) entsteht aus Erucasäure und Brassidinsäure durch Salzsäureanlagerung.

Dihalogenderivate der Essigsäurehomologen.

Dihalogenderivate der Propionsäure können in drei isomeren Formen vorkommen.

1. α_2-Derivate $CH_3 \cdot CX_2 \cdot CO_2H$. — 2. α-β-Derivate $CH_2X \cdot CHX \cdot CO_2H$. — 3. β_2-Derivate $CHX_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Das Bromderivat der ersten Form ist durch directe Halogenirung von Propionsäure (vgl. S. 711), das Chlorderivat durch Chlorirung von Propionitril und Verseifung des entstehenden α_2-Dichlorpropionitrils $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CN$ erhalten. Die entsprechenden α-β-Derivate gewinnt man aus dem Allylalkohol (S. 480) oder aus dem Akroleïn (S. 523) durch Addition von Halogen und Oxydation der Additionsprodukte:

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 \cdot OH \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} \searrow$$

$$\begin{matrix} CHO \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CHO \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} \nearrow \quad \begin{matrix} CO \cdot OH \\ | \\ CHBr \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} \;;$$

α-β-Dichlorpropionsäure ist auch aus Glycerinsäure $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder durch Erhitzen mit Salzsäure erhalten. β_2-Dichlorpropionsäure ist aus β-Chlorakrylsäure $CHCl:CH \cdot CO_2H$ durch Anlagerung von Chlorwasserstoff gewonnen.

[1] Fittig u. Hjelt, Ann. **208**, 67 (1881). — Hjelt, Ber. **15**, 617 (1882). — Fittig u. Schneegans, Ann. **227**, 92 (1885). — Fittig u. A., Ann. **255**, 64, 79, 93, 105 (1889).

[2] Brunner, Ber. **19**, 2226 (1886). — Noerdlinger, Ber. **23**, 2357 (1890).

[3] M. u. A. Saytzew, Ber. **19c**, 20, 541 (1886). J. pr. [2] **37**, 276 (1888). — Piotrowski, Ber. **23**, 2532 (1890).

[4] Liebermann u. Elfeld, Ber. **23**, 2533 Anm. (1890).

α_2-Dichlorpropionsäure[1] $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$ ist eine bei 185—190° siedende Flüssigkeit, in Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure nicht löslich; beim Erwärmen mit der berechneten Menge Silberoxyd (1 Mol. Ag_2O auf 1 Mol. Säure) wird sie glatt in Brenztraubensäure übergeführt, beim Erwärmen mit überschüssigem Silberoxyd unter Abscheidung von Chlorsilber, metallischem Silber und Abspaltung von Kohlensäure zu Essigsäure oxydirt. — α_2-Dibrompropionsäure[2] $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$ schmilzt bei 61°, siedet bei 220—221° und liefert beim Erhitzen ihres Silbersalzes in wässriger Lösung Brenztraubensäure; K = 3·3.

α-β-Dichlorpropionsäure[3] $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CO_2H$ bildet kleine weisse Nadeln, schmilzt bei 50° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 210°. — α-β-Dibrompropionsäure[4] $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO_2H$ zeigt bezüglich des Schmelzpunkts ähnliche Verhältnisse wie die Chloressigsäure (S. 714), die durch die Existenz zweier Modificationen bedingt werden; die stabile Modification schmilzt bei 64°; ist sie über den Schmelzpunkt erhitzt und wieder erstarrt, so beobachtet man den Schmelzpunkt 51°. α-β-Dibrompropionsäure siedet unter theilweiser Zersetzung zwischen 220 und 240° und ist in Wasser äusserst leicht löslich; K = 0·67.

β_2-Dichlorpropionsäure[5] $CHCl_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ bildet farblose, leicht lösliche Prismen; der Aethylester siedet bei 171—175° und liefert beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge β-Chlorakrylsäure $CHCl : CH \cdot CO_2H$, während aus α-β-Dichlorpropionsäure durch die gleiche Reaction α-Chlorakrylsäure $CH_2 : CCl \cdot CO_2H$ gebildet wird.

Unter den Dihalogenderivaten der Essigsäurehomologen bieten vom Standpunkt der stereochemischen Theorie erhebliches Interesse diejenigen **Säuren, welche durch Halogenaddition an stereoisomere, einbasische, ungesättigte Säuren entstehen.** Dem ersten Fall dieser Art begegnen wir bei der Addition der Halogene an Crotonsäure und Isocrotonsäure:

$$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H + Cl_2 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H;$$

es fragt sich, ob die beiden Säuren identische oder verschiedene Additionsprodukte liefern werden. Derartige Fragen bieten sich sehr häufig dar, wenn es sich um den Uebergang stereoisomerer ungesättigter Verbindungen in gesättigte Verbindungen mit unsymmetrischen Kohlenstoffatomen handelt. Die Verhältnisse liegen vom Standpunkt der Theorie aus in allen solchen Fällen ähnlich; um sie zu illustriren, seien für das gerade vorliegende Beispiel, das uns zum ersten Mal Gelegenheit zur Erörterung

[1] Otto, Ann. **116**, 195 (1860); **132**, 181 (1864). Ber. **23**, 836 (1890). — Beckurts u. Otto, Ber. **9**, 1593, 1877 (1876); **10**, 263, 264 (1877); **11**, 386 (1878); **18**, 227 (1885). — Otto u. Voigt, J. pr. [2] **36**, 78 (1887). — Tröger, J. pr. [2] **46**, 353 (1892).

[2] Friedel u. Machuca, Ann. Suppl. **2**, 72 (1861). — Philippi u. Tollens, Ann. **171**, 315, 333 (1874). — Beckurts u. Otto, Ber. **18**, 235 (1885). — Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 651 (1892).

[3] Wichelhaus, Ann. **135**, 253 (1865). — Werigo u. Okulitsch, Ann. **167**, 49 (1873). — Werigo u. Werner, Ann. **170**, 163 (1873). — Werigo u. Tanatar, Ann. **174**, 367 (1874). — Henry, Ber. **7**, 414 (1874). — Werigo u. Melikoff, Ber. **10**. 1500 (1877); **12**, 178 (1879).

[4] Münder u. Tollens, Ann. **167**, 222 (1873). — Caspary u. Tollens, ebenda, 240. — Philippi u. Tollens, Ann. **171**, 337 (1874). — Linnemann u. Penl, Ber. **8**, 1098 (1875). — Tollens, ebenda, 1448, 1452. — Zotta, Ann. **192**, 102 (1878). — Mauthner u. Suida, Monatsh. **2**, 115 (1881). — Beckurts u. Otto, Ber. **18**, 236 (1885). — Weger, Ann. **221**, 84 (1883). — Michael u. Schulthess, J. pr. [2] **43**, 589 (1891). — Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 651 (1892).

[5] Otto u. Fromme, Ann. **239**, 257 (1887).

derartiger Fragen bietet, vor Besprechung der Beobachtungen zunächst die Consequenzen der Theorie entwickelt.

α-β-Dichlor- bezw. α-β-Dibrombuttersäure enthalten zwei ungleichartig asymmetrische Kohlenstoffatome (mit * bezeichnet):

$$CH_3 \cdot \overset{}{\underset{*}{C}}HCl \cdot \underset{*}{C}HCl \cdot CO_2H\,;$$

in Bezug auf jedes einzelne dieser Kohlenstoffatome kann die Anordnung der mit ihm verbundenen Gruppen entweder derart sein, dass dadurch Rechtsdrehung der Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahls bewirkt wird, oder umgekehrt derart, dass ebenso starke Linksdrehung hervorgebracht wird. Für den optischen Charakter des Gesammtmolecüls ergeben sich daraus nun vier Möglichkeiten; die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome können rechtsdrehend oder umgekehrt beide linksdrehend wirken, ihren Einfluss also gegenseitig im einen oder im andern Sinne verstärken:

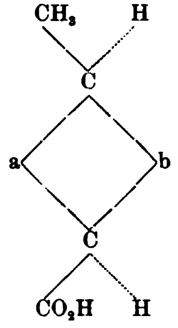
$$1.\ \begin{matrix}\{r.\}\ C(H\cdot Cl\cdot CO_2H)\\ |\\ \{r.\}\ C(H\cdot Cl\cdot CH_3)\end{matrix}\qquad 2.\ \begin{matrix}\{l.\}\ C(H\cdot Cl\cdot CO_2H)\\ |\\ \{l.\}\ C(H\cdot Cl\cdot CH_3)\end{matrix}\ ;$$

andererseits können sich beide Systeme entgegen wirken, und da sie ihrer Ungleichartigkeit wegen verschieden stark wirken, so wird die optische Activität auch bei solcher Anordnung nicht, wie bei Verbindungen mit zwei gleichartig asymmetrischen Kohlenstoffatomen (vgl. S. 668—669), aufgehoben werden; vielmehr wird der optische Charakter des Gesammtmolecüls durch die Differenz in der optischen Wirkung der beiden asymmetrischen Hälften bedingt werden; diese Differenz kann sich wieder entweder in rechtsdrehendem oder in linksdrehendem Sinne geltend machen:

$$3.\ \begin{matrix}\{r.\}\ C(H\cdot Cl\cdot CO_2H)\\ |\\ \{l.\}\ C(H\cdot Cl\cdot CH_3)\end{matrix}\qquad 4.\ \begin{matrix}\{l.\}\ C(H\cdot Cl\cdot CO_2H)\\ |\\ \{r.\}\ C(H\cdot Cl\cdot CH_3)\end{matrix}\ .$$

Es ergiebt sich demnach die Existenzmöglichkeit von vier optisch isomeren Modificationen, die in zwei Paare zerfallen; das eine Paar besteht aus den beiden stark drehenden Summenmodificationen (Nr. 1 u. 2), das zweite aus den beiden schwächer activen Differenzmodificationen (Nr. 3 u. 4). Jedem Paar wird fernerhin eine inactive Modification entsprechen, die durch die Vereinigung der beiden optischen Antipoden zu Stande kommt; und diese beiden inactiven Modificationen sind es, welche wir zunächst bei synthetischen Processen, die ja niemals direct optisch active Substanzen liefern (vgl. S. 82—83), zu erwarten haben.

Wenn nun die feste Crotonsäure:



zwei Halogenatome addirt, so ist es gleich wahrscheinlich, dass die Lösung der Doppelbindung an der mit a oder an der mit b bezeichneten Stelle eintritt; es werden daher die beiden Configurationen:

```
I.      CH3                II.     CH3
         |                          |
  Cl—  |  —H                 H—  |  —Cl
         |        ,                 |        ,
  Cl—  |  —H                 H—  |  —Cl
         |                          |
       CO2H                       CO2H
```

die man leicht als einander enantiomorph erkennt, in gleichen Mengen entstehen. Ebenso werden sich aus Isocrotonsäure:

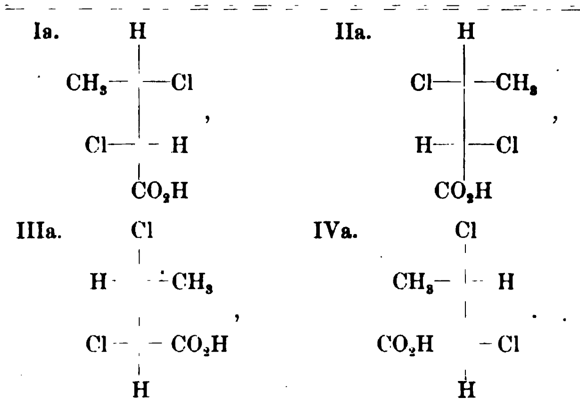
```
   CH3     H
     \    .
       C
      / \
    a<   >b
      \ /
       C
      / \
    H     CO2H
```

die beiden Configurationen:

```
III.      CH3                 IV.          CH3
           |                                |
  Cl—    |  —H                      H—    |  —Cl
           |         ,                      |          ,
  Cl—    |  —CO2H              CO2H—    |  —Cl
           |                                |
           H                                H
```

die unter einander wieder enantiomorph, aber von I und II durchaus verschieden sind, in gleichen Mengen bilden. D. h.: Wir haben aus jeder Säure durch Aufnahme von zwei Halogenatomen die Entstehung einer anderen inactiven Dihalogenbuttersäure zu erwarten; jedes der beiden von einander verschiedenen Additionsprodukte ist aufzufassen als eine moleculare Verbindung von zwei optisch entgegengesetzten, im übrigen identischen Substanzen; die activen Componenten der inactiven Modificationen sind aber in jedem einzelnen der beiden Fälle von einander verschieden.

Durch den Uebergang der Doppelbindung in die einfache Bindung wird nun allerdings nach unseren Anschauungen die freie Drehbarkeit der beiden asymmetrischen Systeme um die ihre Centren verbindende Axe ermöglicht; allein man kann sich leicht überzeugen, dass jede beliebige Drehung dieser Art nichts an der Verschiedenheit der vier Configurationen von einander ändert. Eine solche Drehung wird indess im Sinne der WISLICENUS'schen Theorie (S. 84—85) nach der Addition der Halogenatome stattfinden; denn die unmittelbar nach der Addition gebildeten Configurationen (s. oben) sind offenbar „unbegünstigt", da sich stets die einander abstossenden Halogenatome über einander befinden, und es wird daher durch die richtenden Kräfte innerhalb jedes Molecüls die Herstellung der „begünstigten" Configuration bewirkt werden, welche für die einzelnen Modificationen durch die folgenden Raumformeln wiedergegeben werden kann:



Wenn man nun, von diesen begünstigten Configurationen ausgehend, den Process räumlich verfolgt, der durch die Structurgleichung:

$$CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H - HCl = CH_3 \cdot CH : CCl \cdot CO_2H$$

ausgedrückt wird, d. h. also die Bildung eines α-Halogensubstitutionsprodukts der Crotonsäuren durch Halogenwasserstoffabspaltung aus den Dihalogenadditionsprodukten, — so gelangt man zu interessanten Folgerungen. Das Produkt nämlich, welches aus den Configurationen Ia und IIa — also aus den Additionsprodukten der festen Crotonsäure — entsteht, muss die Configuration:

CH_3 — — H oder H — — CH_3
Cl — — CO_2H oder CO_2H — — Cl
identisch

besitzen, also ein Derivat der Isocrotonsäure sein. Umgekehrt muss dem aus den Configurationen IIIa und IVa — den Additionsprodukten der Isocrotonsäure — entstehenden Produkt die Configuration eines Derivats der Crotonsäure:

H — — CH_3 oder CH_3 — — H
Cl — — CO_2H oder CO_2H — — Cl
identisch

zukommen.

Die eben gezogenen Folgerungen sind übrigens von der Hypothese der begünstigten und unbegünstigten Configurationen unabhängig; ohne das man die „richtenden Kräfte“ innerhalb des Molecüls in Betracht zieht, gelangt man zu demselben Resultat, wenn man einfach die ursprünglich entstehenden Configurationen (I—IV) durch Drehung in diejenigen Configurationen (Ia—IVa) überführt, in welchen überhaupt der Process:

$$CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H - HCl = CH_3 \cdot CH : CCl \cdot CO_2H$$

infolge der Superposition der austretenden Atome möglich erscheint.

Wenn man ferner den durch die Structurgleichung:

$$CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H - 2HCl = CH_3 \cdot C : C \cdot CO_2H$$

ausgedrückten Process — d. h. also die Bildung von Tetrolsäure durch Abspaltung von 2 Mol. Halogenwasserstoff aus den Halogenadditionsprodukten der Crotonsäuren — räumlich verfolgt, so ergiebt sich wieder ein bemerkenswerther Unterschied zwischen den Configurationen I und II einerseits, III und IV andererseits. Die beiden letzteren können durch Drehung in die Configurationen IIIa und IVa übergeführt werden, welche die beiden Chloratome und die beiden Wasserstoffatome derart über einander gestellt enthalten,

dass dem Austritt von 2 Mol. Chlorwasserstoff durch die räumliche Anordnung kein Hinderniss erwächst. Hingegen enthält unter allen beliebigen Configurationen, welche aus den Configurationen I und II durch Drehung um die Axe entstehen können, keine einzige die Superposition der Atome Wasserstoff und Chlor, die mit einander austreten sollen, zweimal; die Configurationen I und II also sind dem Austritt von 2 Mol. Chlorwasserstoff bei weitem nicht so günstig[1], wie die Configurationen III und IV.

Diese Betrachtungen führen uns also zu den Folgerungen:

1. Crotonsäure und Isocrotonsäure sollten von einander verschiedene Additionsprodukte mit den Halogenen bilden.

2. Spaltet man aus den Additionsprodukten das β-Halogenatom mit dem α-Wasserstoffatom als Halogenwasserstoff ab, so müsste man von der Crotonsäure zu einem Substitutionsprodukt der Isocrotonsäure, umgekehrt von der Isocrotonsäure zu einem solchen der Crotonsäure gelangen.

3. Die Additionsprodukte der Isocrotonsäure sollten leichter in Tetrolsäure überführbar sein, als diejenigen der Crotonsäure.

Diese Folgerungen gelten natürlich nicht allein für die Crotonsäure und Isocrotonsäure, sondern es ergeben sich analoge Schlüsse für alle Säuren, deren Isomerie auf die gleiche Ursache zurückgeführt wird (vgl. S. 734—736 die aus Fumar- und Maleïnsäure entstehenden Halogenderivate der Bernsteinsäure). Sie mögen nun zunächst mit dem experimentell gesammelten Material verglichen werden, das über die Additionsprodukte der beiden Crotonsäuren mit den Halogenen[2] vorliegt. Voraus muss bemerkt werden, dass die Beobachtungen verschiedener Forscher über diesen Gegenstand häufig zu abweichenden Ergebnissen geführt haben. Es ist dies theilweise darin begründet, dass scheinbar geringfügige Aenderungen der Versuchsbedingungen den Verlauf der Versuche wesentlich beeinflussen. Auch compliciren sich die Verhältnisse in diesem Falle dadurch, dass man für die Einheitlichkeit der nicht krystallisirbaren und äusserst labilen Isocrotonsäure keine sicheren Merkmale hat. Bei den älteren Versuchen ist zweifellos ein Präparat angewendet, das noch feste Crotonsäure enthielt; für die neueren Versuche, deren Ergebniss unten angeführt ist, wurden Präparate benutzt, die mit grösster Sorgfalt von fester Crotonsäure befreit wurden, aber, wie aus den unten folgenden Angaben erhellt, doch nicht ein mit der Theorie präcise übereinstimmendes Verhalten zeigen. Wesentlich auf Grund dieser mangelhaften Uebereinstimmung mit den Folgerungen der Theorie stellt neuerdings J. Ad. Wislicenus die Hypothese auf, die bisher erhaltene reinste „Isocrotonsäure" sei eine Molecularverbindung von fester Crotonsäure mit der in reinem Zustand noch unbekannten cis-trans-β-Methylakrylsäure.

Feste Crotonsäure liefert, in Schwefelkohlenstofflösung oder in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Chlor bei niederer Temperatur behandelt, der Hauptmenge nach eine α-β-Dichlorbuttersäure (Crotonsäuredichlorür), die grosse farblose prismatische Krystalle darstellt, bei 63° schmilzt, unter 20 mm Druck unzersetzt bei 124·5°

---

[1] Vorausgesetzt ist bei dieser Entwickelung, dass der Austritt von Halogenwasserstoff stets durch Entnahme der beiden Atome je eines Halogenwasserstoff-Moleküls von zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen, nicht von einem Kohlenstoffatom erfolgt.

[2] Körner, Ann. **137**, 234 (1866). — Michael u. Norton, Jb. **1880**, 790. — C. Kolbe, J. pr. [2] **25**, 369 (1882). — Erlenmeyer u. Müller, Ber. **15**, 49 (1882). — Melikoff, Ann. **234**, 201 (1886). — Michael u. Browne, J. pr. [2] **35**, 257; **36**, 174 (1887). — Wislicenus, Ber. **20**, 1008 (1887). Ann. **248**, 281 (1888). — Palmer, Ber. **22c**, 495 (1889). — Michael u. Schulthess, J. pr. [2] **43**, 590 (1891); **46**, 236 (1892). — Lippmann, Monatsh. **12**, 407 (1891). — Melikoff u. Petrenko-Krischenko, Ann. **266**, 372 (1891). — H. Abbott Michael, J. pr. [2] **46**, 272 (1892). — J. Ad. Wislicenus, Inaug.-Dissertation, Leipzig 1892.

siedet und durch Wasser leicht verflüssigt wird; durch Einwirkung von kaltem Alkali auf die durch Krystallisation gereinigte Säure erhält man ein Gemisch von ca. 16% α-Chlorcrotonsäure und 84% α-Chlorisocrotonsäure, durch Einwirkung von kaltem Alkali auf das rohe Chloradditionsprodukt der Crotonsäure ein Gemisch von etwa 26% α-Chlorcrotonsäure und 74% α-Chlorisocrotonsäure. — Isocrotonsäure, in Chloroform- oder Tetrachlorkohlenstofflösung mit Chlor im Sonnenlicht behandelt, liefert ein Additionsprodukt, das zum grossen Theil aus derselben α-β-Dichlorbuttersäure besteht. Dagegen erhält man eine stereoisomere α-β-Dichlorbuttersäure (Isocrotonsäuredichlorür) durch Erhitzen von α-Chlorcrotonsäure mit Salzsäure:

$$CH_3 \cdot CH : CCl \cdot CO_2H + HCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H ;$$

sie krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 78°, siedet unter 20 mm Druck bei 131·5° und giebt durch Zersetzung mit Alkalien fast ausschliesslich α-Chlorcrotonsäure.

Bei der Addition von Brom zu fester Crotonsäure in Tetrachlorkohlenstofflösung oder Schwefelkohlenstofflösung erhält man α-β-Dibrombuttersäure (Crotonsäuredibromür) vom Schmelzpunkt 89°, die, mit Alkalien zersetzt, neben geringen Mengen von α-Bromcrotonsäure mehr als 90% α-Bromisocrotonsäure liefert. Bei der Addition von Brom zu Isocrotonsäure im Sonnenlicht erhält man fast ausschliesslich das gleiche Additionsprodukt wie aus fester Crotonsäure (vgl. S. 728—729 die Versuche mit Angelicasäure und Tiglinsäure); führt man aber die Addition im Dunkeln aus, so entsteht ein Produkt, aus welchem eine andere krystallisirbare, zerfliessliche Dibrombuttersäure vom Schmelzpunkt 57·5° isolirt werden kann; dieses Isocrotonsäuredibromür (von J. Ad. Wislicenus als Molecularverbindung von Crotonsäuredibromür und eigentlichem Isocrotonsäuredibromür angesehen) liefert nun bei der Zersetzung mit Alkalien Bromcrotonsäure und Bromisocrotonsäure zu etwa gleichen Theilen.

Es erhellt aus diesen Beobachtungen, dass die S. 724—726 gezogenen Folgerungen nur theilweise mit dem experimentellen Befund übereinstimmen. Die Consequenzen der Theorie werden bestätigt, so weit die Anzahl der Isomeren in Betracht kommt; dagegen werden sie hier, wie in vielen anderen Fällen, zum Theil nicht bestätigt, wenn wir das Verhalten der Raumisomeren bei chemischen Reactionen verfolgen. Der auf Grund der Theorie für die eine Säure erwartete Process tritt fast niemals ausschliesslich ein, sondern wird meist von dem für die isomere Säure erwarteten Process begleitet, ja in einigen Fällen von dem letzteren überwuchert. Nun mögen zwar im vorliegenden Falle die abweichenden Versuchsergebnisse bis zu einem gewissen Grade auf die Nichteinheitlichkeit der „Isocrotonsäure" zurückzuführen sein; allein diese Erklärung ist auf analoge Fälle — vgl. Maleïnsäure bezw. Dichlorbernsteinsäure S. 736, Citraconsäure bezw. Citradichlorbrenzweinsäure S. 739 —, in denen ebenfalls die Versuche nicht präcise mit jenen Folgerungen der Theorie übereinstimmen, doch wohl kaum anwendbar. Derartige Erfahrungen brauchen indess keineswegs so aufgefasst zu werden, als ob sie den Werth unserer Anschauungen über die räumliche Gruppirung der Atome herabzusetzen[1] geeignet wären. Man könnte im Gegentheil die mangelhafte Uebereinstimmung solcher Folgerungen, wie sie auf S. 724—726 gezogen wurden, mit den Versuchsresultaten voraussagen. Wir erblicken ja gerade einen charakteristischen Unterschied zwischen Raumisomerie und Structurisomerie in dem Umstand, dass Raumisomere durch allerlei Einflüsse — Wärme, Gegenwart gewisser fremder Stoffe etc. — leicht und glatt in einander übergehen, während bei Structurisomeren eine glatte Umwandlung in einander nur selten herbeigeführt werden kann. Eine Veränderung in der gegenseitigen Lage der an einem und demselben Kohlenstoffatom befindlichen Atome oder Radicale kann offenbar durch Ursachen von bedeutend ge-

[1] Michael, J. pr. [2] **46**, 400, 424 (1892).

ringerer Intensität herbeigeführt werden, als eine Gruppirungsveränderung, die des Transports eines Substituenten von einem Kohlenstoffatom zu einem anderen bedarf. Dass gerade in dem Moment der chemischen Reaction die Schwingungen der einzelnen Atome um ihre Gleichgewichtslage eine hohe Amplitude erreichen, wodurch einzelne Atome oder Gruppen besonders leicht mit ihren unmittelbaren Nachbarn die Plätze tauschen[1], erscheint nicht auffällig, sondern durchaus plausibel (vgl. die Anschauungen von Skraup, S. 686). Wenn man sich den Uebergang der Maleïnsaure in Fumarsäure durch Bromwasserstoff, der Maleïnsäureester in Fumarsäureester durch Jod (S. 685), der Citraconsäure in Mesaconsäure durch Brom (S. 690) und zahlreiche ähnliche Fälle vergegenwärtigt, so wird man sich nicht darüber wundern, dass Isocrotonsäure bei der Addition von Halogenen grosse Mengen desjenigen Produkts liefert, welches der stereoisomeren festen Crotonsäure entspricht. Ergiebt sich doch aus zahlreichen Beobachtungen, wie leicht gerade die Halogene und Halogenwasserstoffsäuren den Uebergang von Raumisomeren in einander veranlassen.

Bei Erwägungen, wie sie S. 723—725 angestellt wurden, ist vorausgesetzt, dass diejenigen Theile eines Molecüls, welche im Sinne unserer Gleichungen nicht unmittelbar von der Reaction betroffen werden, ihren Bewegungszustand während der Reaction nicht bis zum Aufsuchen anderer Gleichgewichtslagen steigern. Wenn in gewissen Fällen die Resultate der Erwägungen nicht mit den Resultaten des Versuches übereinstimmen, so wird dadurch die Unrichtigkeit jener Voraussetzung für diese Fälle bewiesen. Namentlich bei solchen Reactionen, durch welche Halogenatome an ungesättigte Verbindungen addirt werden oder diesen Additionsprodukten durch Einwirkung von Zinkstaub (vgl. S. 736, 739) wieder entzogen werden, ferner bei Reactionen, durch welche Halogenatome gegen Wasserstoff (vgl. S. 732, 737) oder Hydroxyl (vgl. S. 812—813) ausgetauscht werden, scheint diese Voraussetzung nicht zuzutreffen. Als ein für die Entwickelung der Stereochemie bedeutungsvolles Problem, das vielleicht durch ausgedehnte Experimentalforschungen zu lösen ist, ergiebt sich die Aufsuchung von Reactionen oder Reactionsbedingungen, unter denen sich jene Voraussetzung möglichst allgemein bestätigt; dass es derartige Reactionsbedingungen giebt, zeigen die Erfolge, die bei der Anwendung der stereochemischen Theorie in der Zuckergruppe erzielt sind (vgl. Kap. 35).

Wie sehr bei Verbindungen, die sich leicht in Stereoisomere umlagern, der Verlauf einer und derselben Reaction durch äussere Bedingungen beinflusst wird, hat sich neuerdings in besonders schlagender Weise bei Untersuchungen über die Addition von Brom an Angelicasäure und Tiglinsäure[2] gezeigt. Es wurde schon S. 506 darauf hingewiesen, dass diese beiden Säuren wahrscheinlich in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie Crotonsäure und Isocrotonsäure; im Sinne der stereochemischen Theorie sollte dann jeder Säure ein selbständiges Dibromid entsprechen. Nun liefert Tiglinsäure, wenn man ihre Schwefelkohlenstofflösung zu überschüssigem Brom unter Kühlung und im Dunkeln zugiebt, sehr glatt eine leicht krystallisirbare, bei 87·5—87·6° schmelzende Dibromvaleriansäure $CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$ (Tiglinsäuredibromür). Angelicasäure liefert unter den gleichen Bedingungen glatt eine sehr schwer krystallisirbare Säure, welche nach passender Reinigung zwar fast genau den gleichen Schmelzpunkt (86·5—87°) zeigt, aber bestimmt von dem Tiglinsäuredibromür verschieden ist (Angelicasäuredibromür); während nämlich Tiglinsäurebromür, mit Wasser übergossen, fest bleibt, wird Angelica-

---

[1] Vgl. Baeyer, Ann. **245**, 136 (1888). — Auwers u. Kauffmann, Ber. **25**, 3228 (1892).

[2] Jaffé, Ann. **135**, 293 (1865). — Pagenstecher, Ann. **195**, 122 (1879). — Wislicenus u. Pückert, Ann. **250**, 240 (1888). — Fittig, Ann. **259**, 12 (1890); **273**, 127 (1892). — Wislicenus, Ann. **272**, 1 (1892).

säurebromür durch wenig Wasser schon zu einem Oel verflüssigt; Angelicasäurebromür ist ferner krystallographisch vom Tiglinsäurebromür verschieden und in allen Lösungsmitteln bedeutend leichter löslich; so lösen z. B. 100 Th. Schwefelkohlenstoff bei 3° 315 Th. Angelicasäuredibromür, aber nur 45 Th. Tiglinsäuredibromür. Unter den obigen Additionsbedingungen also liefert in der That jede Säure der Theorie entsprechend ein selbständiges und einheitliches Dibromid. Wenn man aber die Addition bei stärkerer Belichtung, bei höherer Temperatur oder derart ausführt, dass während der Addition nicht das Brom, sondern die Säure im Ueberschuss vorhanden ist, so erhält man aus Tiglinsäure neben Tiglinsäuredibromür zwar nicht bedeutende aber doch nachweisbare Mengen Angelicasäuredibromür, aus Angelicasäure dagegen so grosse Mengen von Tiglinsäuredibromür, dass das letztere abnorme Reactionsprodukt unter Umständen das Hauptprodukt werden kann[1]. Fertiges Angelicasäuredibromür wird übrigens durch mehrmonatliche Belichtung seiner Lösung nicht in Tiglinsäuredibromür übergeführt; der Grund für die anormale Entstehung von Tiglinsäuredibromid aus Angelicasäure muss demnach gerade während des Additionsprocesses von Brom an die Säure wirksam sein.

Wenn wir nun den im Sinne der stereochemischen Theorie theilweise abnormen Verlauf solcher Reactionen auf eine im Moment der Reaction in Folge der Steigerung der intramolecularen Bewegungen eintretende Veränderung der räumlichen Atomgruppirung zurückführen (vgl. S. 728), so werden wir erwarten, dass in denjenigen Fällen, wo ein solcher Platzwechsel die Verschiebung complexer und daher schwerer beweglicher Gruppen erfordern würde, der wirkliche Reactionsverlauf in präciserer Weise jenen Folgerungen der Theorie, die ohne Rücksicht auf etwa während der Reaction eintretende Gruppirungsänderungen gezogen werden, entsprechen wird.

Nun ist schon bei Besprechung der höheren Glieder der Oelsäurereihe S. 513—514 angedeutet worden, dass wir die Isomerie zwischen Oelsäure und Elaïdinsäure und zwischen Erucasäure und Brassidinsäure vielleicht in ähnlicher Weise zu erklären haben, wie diejenige der beiden Crotonsäuren. Für die Halogenadditionsprodukte der Erucasäure und Brassidinsäure[2] sind nun neuerdings die drei auf S. 726 zusammengestellten Forderungen der Theorie als durchaus zutreffend nachgewiesen worden.

1. Erucasäure giebt ein bei 46° schmelzendes, Brassidinsäure ein bei 65° schmelzendes Dichlorid (Dichlorbehensäuren); das Dibromid aus Erucasäure schmilzt bei 42—43°, dasjenige aus Brassidinsäure bei 54° (Dibrombehensäuren). Diese Additionsprodukte erweisen sich auch dadurch als chemische Individuen, dass bei der Behandlung mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung aus denjenigen der Erucasäure fast glatt Erucasäure, aus denjenigen der Brassidinsäure umgekehrt Brassidinsäure zurückgebildet wird.

2. Die Additionsprodukte der Erucasäure werden durch alkoholisches Kali bei 120° in monohalogenirte ungesättigte Säuren übergeführt, welche bei der Enthalogenirung durch Natrium in alkoholischer Lösung Brassidinsäure liefern, demnach Substitutionsprodukte der Brassidinsäure sind. Umgekehrt entstehen aus den Additionsprodukten der Brassidinsäure monohalogenirte Säuren, die sich durch die gleiche Reaction als Derivate der Erucasäure zu erkennen geben.

3. Erucasäure-dichlorid und -dibromid geben bei 150—170° mit alkoholischem Kali fast quantitativ Behenolsäure (S. 519), Brassidinsäure-dichlorid und -dibromid bei derselben Temperatur keine Behenolsäure, sondern Monochlor- bezw. Monobromerucasäure.

---

[1] Daher findet sich S. 506 auf Grund der älteren, seit dem Druck jener Seite durch WISLICENUS berichtigten Arbeiten die Angabe, dass Angelicasäure und Tiglinsäure das gleiche Dibromid liefern.

[2] OTTO, Ann. **135**, 226 (1865). — HAUSKNECHT, Ann. **143**, 40 (1867). — HOLT, Ber. **24**, 4120 (1891); **25**, 961 (1892).

Unabhängig von der Stellung der Doppelbindung können Erucasäure und Brassidinsäure, wenn man ihnen gleiche Structur beilegt, durch die Formel:

$$\underbrace{C_nH_{2n+1}}_{X} - CH:CH - \underbrace{C_{20-n}H_{39-2n}O_2}_{Y}$$

ausgedrückt werden; ihre Raumformeln sind dann unter Berücksichtigung des Umstands, dass Brassidinsäure als stabilere Säure der festen Crotonsäure entspricht, dass Monobrombrassidinsäure durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Behenolsäure entsteht, ferner auf Grund des eben sub 3 angegebenen Verhaltens in folgender Weise zu schreiben:

```
H — —| ——X          X——| ——H
     |                 ||
H — —| ——Y          H—  ||  —Y
Brassidinsäure      Erucasäure.
```

Die unter 1. und 2. mitgetheilten Thatsachen würden sich freilich auch durch die Annahme erklären lassen, dass die beiden Säuren die Doppelbindung um ein Glied gegen einander verschoben enthalten, z. B.:

...... $CH_2 - CH = CH$ .... CO_2H: Erucasäure,
...... $CH_2 - CHBr - CHBr$ .... CO_2H: Erucasäuredibromid,
...... $CH = CH - CHBr$ ...... CO_2H: Brombrassidinsäure;

...... $CH = CH - CH_2$ .... CO_2H: Brassidinsäure,
...... $CHBr - CHBr - CH_2$ .... CO_2H: Brassidinsäuredibromid,
...... $CHBr - CH = CH$ ...... CO_2H: Bromerucasäure.

Aber diese Formeln würden die so prägnante Ungleichheit in der Widerstandsfähigkeit der beiden isomeren Additionsprodukte gegen die Entziehung von 2 Mol. Halogenwasserstoff unerklärt lassen.

Durch die vollständige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung in der Chemie der von der Erucasäure und Brassidinsäure sich ableitenden Halogenderivate wird die Auffassung dieser Säuren als Stereoisomere mithin höchst wahrscheinlich.

Polyhalogenderivate der Essigsäurehomologen.

Erwähnenswerth sind die bromirten Stearinsäuren, welche aus den trocknenden Oelsäuren (S. 520—521) durch Bromaddition entstehen und für die Erkenntniss der Zusammensetzung dieser Säuren Bedeutung besitzen[1]. **Tetrabromstearinsäure**[2] $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ (Linolsäuretetrabromid) schmilzt bei 114—115°, **Hexabromstearinsäure** $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ (Linolensäuretetrabromid) bei 177°.

II. Halogenderivate der einbasischen ungesättigten Säuren.

Diese Gruppe bietet besonders vom Standpunkt der stereochemischen Theorie aus wieder interessante Probleme.

Das Anfangsglied der Reihe — die **Akrylsäure** — kann nach der Structurtheorie zwei Reihen von **Monohalogenderivaten**[3] liefern:

[1] HAZURA, Monatsh. **8**, 147, 156, 260 (1887); **9**, 120 (1888); **10**, 194 (1889). —
[2] Vgl. auch ARNAUD, Compt. rend. **114**, 80 (1892).
[3] WERIGO u. WERNER, Ann. **170**, 169 (1873). — WERIGO u. MELIKOW, Ber. **10**, 1499 (1877). — WALLACH, Ann. **193**, 28, 55 (1878); **203**, 94 (1880). — PHILIPPI u. TOLLENS, Ann. **171**, 333 (1874). — WAGNER u. TOLLENS, ebenda, 340. — PINNER u. BISCHOFF, Ann. **179**, 85 (1875). — BANDROWSKY, Ber. **15**, 2702 (1882). — OTTO u. BECKURTS, Ber. **18**, 239 (1885). — MICHAEL, J. pr. [2] **35**, 133 (1887). — STOLZ, Ber. **19**, 540 (1886). — OTTO u. FROMME, Ann. **239**, 257 (1887).

$$CH_2:CX\cdot CO_2H \quad \text{und} \quad CHX:CH\cdot CO_2H;$$
α-Derivate β-Derivate

die stereochemische Theorie sieht ferner für die β-Derivate zwei Configurationen voraus:

$$\begin{matrix} H-C-X \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} X-C-H \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{matrix},$$

deren gesonderte Existenz aber bisher noch nicht sicher nachgewiesen wurde.

α-Chlorakrylsäure $CH_2:CCl\cdot CO_2H$ (Schmelzpunkt 64—65°) und α-Bromakrylsäure $CH_2:CBr\cdot CO_2H$ (Schmelzpunkt 69—70°) entstehen sowohl aus den α_2-Dihalogen-, wie aus den α-β-Dihalogenderivaten der Propionsäure (vgl. S. 721—722) durch Abspaltung von Halogenwasserstoff und liefern bei der Wiederanlagerung von Halogenwasserstoff α-β-Dihalogenpropionsäuren.

β-Chlorakrylsäure $CHCl:CH\cdot CO_2H$ (Schmelzpunkt 84°) und β-Bromakrylsäure $CHBr:CH\cdot CO_2H$ (Schmelzpunkt 115—116°) entstehen aus Chloralid

$$\begin{matrix} CCl_3\cdot CH\cdot O \\ | \\ CO\cdot O \end{matrix} > CH\cdot CCl_3$$

bezw. aus Bromalid durch Reduction mit Zink und Salzsäure, ferner aus Propiolsäure (S. 516—517) durch Anlagerung von Halogenwasserstoff. β-Chlorakrylsäure giebt durch Salzsäureanlagerung β_2-Dichlorpropionsäure (S. 721—722).

Jodakrylsäure $C_3H_3JO_2$ entsteht aus Propiolsäure durch Jodwasserstoffanlagerung; man erhält mit starker Jodwasserstoffsäure eine bei 65° schmelzende, mit verdünnter Jodwasserstoffsäure eine bei 140° schmelzende Säure; die beiden Modificationen scheinen in einander überführbar zu sein und entsprechen vielleicht den beiden Configurationen der β-Jodakrylsäure (s. oben).

Monohalogenderivate der Crotonsäuren. Für die Crotonsäure wie für die Isocrotonsäure ergiebt sich auf Grund der S. 499—503 begründeten stereochemischen Auffassung ihrer Isomerie die Existenzmöglichkeit je eines α- und eines β-Halogenderivats:

$$1.\ \begin{matrix} H-C-CH_3 \\ \| \\ Cl-C-CO_2H \end{matrix} \qquad 2.\ \begin{matrix} CH_3-C-H \\ \| \\ Cl-C-CO_2H \end{matrix}$$
α-Chlorcrotonsäure α-Chlorisocrotonsäure

$$3.\ \begin{matrix} Cl-C-CH_3 \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{matrix} \qquad 4.\ \begin{matrix} CH_3-C-Cl \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{matrix}$$
β-Chlorcrotonsäure β-Chlorisocrontonsäure.

In der That sind vier isomere Chlorderivate der Crotonsäuren bekannt, welche das Chloratom in der α- bezw. β-Stellung enthalten. Wie die β-Chlorderivate aus dem Acetessigester entstehen, ist schon S. 498—499 auseinander gesetzt; ihre Bildungsweise garantirt die β-Stellung der Chloratome; aus der Reduction zu Crotonsäure bezw. Isocrotonsäure ergiebt sich für jede einzelne Säure die Configuration. Wie die α-Derivate aus den Chloradditionsprodukten der Crotonsäure bezw. Isocrotonsäure sich bilden, ist ebenfalls schon besprochen (S. 500 u. 726—727); da ihrer Entstehung aus α-β Dichlorbuttersäure zufolge ihr Chloratom nur in der α- oder β-Stellung sich befinden kann, und da sie verschieden sind von den aus dem Acetessigester erhältlichen und daher zweifellos in der β-Stellung substituirten Säuren, so fasst man sie als α-substituirte Säuren auf. Entsprechend den S. 725 angestellten Erwägungen betrachtet man die durch Zersetzung des Crotonsäuredichlorürs als Hauptprodukt entstehende Säure als α-Chlorisocrotonsäure, die aus Isocrotonsäuredichlorür fast ausschliesslich gebildete Säure als α-Chlorcrotonsäure.

Die Isomerieverhältnisse der α-Bromcrotonsäuren sind denen der entsprechenden Chlorderivate analog.

Zu Gunsten der Raumformeln, welche auf Grund dieser Schlüsse den einzelnen Säuren zu ertheilen sind, können noch weitere Gründe angeführt werden. Es bildet sich nämlich die hiernach als β-Chlorcrotonsäure aufzufassende Säure auch aus Tetrolsäure durch Chlorwasserstoffanlagerung (vgl. S. 503), und sie geht durch Salzsäureabspaltung wieder leichter in Tetrolsäure über, als die isomere β-Chlorisocrotonsäure.

Es muss indessen hervorgehoben werden, dass die Auffassung der hier und im Folgenden „α-Chlorisocrotonsäure" und „α-Bromisocrotonsäure" genannten Säuren als Abkömmlinge der Isocrotonsäure bisher experimentell nicht sicher begründet ist. Während man auf Grund dieser Auffassung erwarten sollte, von den genannten Säuren durch Austausch von Halogen gegen Wasserstoff zur Isocrotonsäure zu gelangen, erhält man bei der Reduction mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung glatt feste Crotonsäure; auch bei der Reduction in saurer Lösung wird feste Crotonsäure in grosser Menge gebildet; ob daneben Isocrotonsäure entsteht, kann noch nicht als sicher festgestellt gelten (vgl. übrigens das ähnlich merkwürdige Verhalten der Brommaleïnsäure, S. 737).

Chlorderivate der Crotonsäuren[1]. α-Chlorcrotonsäure — aus Isocrotonsäuredichlorür durch Einwirkung von Alkali (vgl. S. 727), ferner aus Butylchloral $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CHO$ durch Einwirkung von Ferrocyankalium und aus der durch Oxydation des Butylchlorals entstehenden Trichlorbuttersäure durch Behandlung mit Zinkstaub und Wasser erhältlich — bildet schmale Nadeln, schmilzt bei 99—99·5°, siedet bei 212°, löst sich in 47 Th. Wasser von 19°, ist mit Wasserdampf flüchtig und wird von concentrirter Kalilauge erst bei etwa 200° verändert, wobei tiefgreifende Zersetzung eintritt. Ihr Kaliumsalz $C_4H_4ClO_2K$ bedarf bei 16·5° etwa 736 Th. absoluten Alkohol zur Lösung. — α-Chlorisocrotonsäure — aus Crotonsäuredichlorür durch Einwirkung von Alkali (vgl. S. 726—727) — bildet zarte Nadeln, schmilzt bei 66—66·5°, löst sich in 15·3 Th. Wasser von 19°, ist mit Wasserdampf viel leichter flüchtig, als die α-Chlorcrotonsäure, und geht in letztere Säure theilweise schon bei der Destillation mit Wasserdampf, glatt durch zwölfstündiges Erhitzen auf 150—160° über; ihr Kaliumsalz löst sich bei 16·5° schon in etwa 22 Th. absol. Alkohol.

β-Chlorcrotonsäure — aus Acetessigester vgl. S. 498—499, und aus Tetrolsäure durch Anlagerung von Chlorwasserstoff — bildet lange nadelförmige Krystalle, schmilzt bei 94°, siedet unter theilweiser Veränderung bei 206—211°, löst sich in 35·2 Th. Wasser von 19° und ist mit Wasserdampf nur langsam flüchtig; bei längerem Erhitzen auf etwa 130° wird sie grösstentheils in β-Chlorisocrotonsäure umgewandelt. — β-Chlorisocrotonsäure — aus Acetessigester vgl. S. 498—499 und, wie eben erwähnt, durch Umlagerung aus β-Chlorcrotonsäure — schmilzt bei 61°, siedet bei 195°, löst sich

[1] Froelich, Ztschr. Chem. **1869**, 270. — Geuther, Ztschr. Chem. **1871**, 239. — Krämer u. Pinner, Ann. **158**, 51 (1871). — Sarnow, Ann. **164**, 93 (1872). — Wallach, Ann. **173**, 301 (1874). Ber. **10**, 1530 (1877). — Kahlbaum, Ber. **12**, 2335 (1879). — Claus u. Lischke, Ber. **14**, 1089 (1881). — Friedrich, Ann. **219**, 322, 368 (1883). — Melikoff, Ann. **234**, 200, 203 (1886). — Wislicenus, Ber. **20**, 1008 (1887). Ann. **248**, 281, 337 (1888). — Michael, Ber. **20c**, 792 (1887). — Michael u. Browne, J. pr. [2] **36**, 174 (1887). Jb. **1887**, 1679. — Michael u. Pendleton, J. pr. [2] **38**, 1 (1888). — Michael, ebenda, 10 Anm. 1. — Koll, Ann. **249**, 324 (1888). — Enke, Ann. **256**, 201 (1889). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 244 (1889). — Autenrieth, Ann. **259**, 358 (1890). — Fittig u. Clutterbuck, Ann. **268**, 108 (1891). — Michael u. Schulthess, J. pr. [2] **43**, 594 (1891); **46**, 237, 247, 254, 260, 264 (1892). — Michael, J. pr. [2] **46**, 270 (1892). — J. Ad. Wislicenus, Inaug.-Dissertation (Leipzig 1892).

in 52·4 Th. Wasser von 19° und ist mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. Beide Säuren werden durch Erhitzen mit starker Kalilauge grösstentheils in Aceton und Kohlensäure gespalten. Lässt man sie mit überschüssiger Natronlauge bei Zimmertemperatur stehen, so gehen sie in Tetrolsäure über, und zwar die β-Chlorcrotonsäure bedeutend rascher als die β-Chlorisocrotonsäure. Die Natriumsalze beider Säuren werden durch Erhitzen auf 170—180° unter Bildung von Allylen, Kohlensäure und Chlornatrium zersetzt.

Bromderivate der Crotonsäuren[1]. α-Bromcrotonsäure — aus α_2-Dibrombuttersäure und aus Isocrotonsäuredibromür (vgl. S. 727) durch Bromwasserstoffabspaltung — bildet lange Nadeln, schmilzt bei 106·5° und spaltet mit verdünnter Kalilauge in der Wärme rasch und vollständig Bromwasserstoff ab; ihr Kaliumsalz löst sich bei 21° in 493·4 Th. 99·5 proc. Alkohol; durch Reduction mit Natriumamalgam liefert sie feste Crotonsäure. — α-Bromisocrotonsäure — aus Crotonsäuredibromid — bildet lange Nadeln, schmilzt bei 92°, spaltet mit verdünnter Kalilauge langsam und unvollständig Bromwasserstoff ab und geht durch 15-stündiges Erhitzen auf 130—140° glatt in α-Bromcrotonsäure über; ihr Kaliumsalz löst sich bei 21° schon in 10·8 Th. 99·5 proc. Alkohol. Ueber ihr Verhalten bei der Reduction vgl. S. 732.

β-Bromcrotonsäure — aus Tetrolsäure und Bromwasserstoff — bildet platte Nadeln und schmilzt bei 94·5—95°. — β-Bromisocrotonsäure ist noch nicht bekannt.

Ueber **Bromderivate der Methakrylsäure** vgl. S. 739.

Ueber Entstehung von **Monobromderivaten höherer Glieder der Oelsäurereihe** durch Bromirung von Fettsäuren vgl. S. 711.

Ueber Entstehung und Verhalten von **Monohalogenderivaten der Erucasäure und Brassidinsäure** vgl. S. 729.

III. Halogenderivate der mehrbasischen Säuren.

Halogenderivate der Malonsäure. Chlormalonsäure[2] $CO_2H\cdot CHCl\cdot CO_2H$ — durch Verseifung ihres Esters mit kaltem alkoholischen Kali gewinnbar — bildet glänzende Krystalle, schmilzt bei 133°, ist in Wasser leicht löslich und zerfällt bei 180° in Kohlensäure und Chloressigsäure; ihr Diäthylester $CO_2(C_2H_5)\cdot CHCl\cdot CO_2(C_2H_5)$ wird leicht durch Chlorirung von Malonsäureester gewonnen und dient daher zuweilen zu Synthesen (vgl. S. 705); er siedet bei 221°, besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·185, giebt durch Erwärmung mit wässrigen Alkalien Tartronsäure, mit alkoholischer Natriumäthylatlösung Natriumchlormalonsäureester $CO_2(C_2H_5)\cdot CNaCl\cdot CO_2(C_2H_5)$. — Dichlormalonsäureester[3] $CO_2(C_2H_5)\cdot CCl_2\cdot CO_2(C_2H_5)$ kann durch weitere Chlorirung des Monochlormalonsäureesters gewonnen werden, siedet unter geringer Zersetzung bei 231—234° und besitzt bei 17° das spec. Gew. 1·268. —

[1] Michael u. Norton, Jb. **1880**, 790. — Bischoff u. Guthzeit, Ber. **14**, 617 (1881). — C. Kolbe, J. pr. [2] **25**, 388, 394 (1882). — Erlenmeyer u. Müller, Ber. **15**, 49 (1882). — Michael u. Browne, J. pr. [2] **35**, 257 (1887). Jb. **1887**, 1679. — Michael u. Pendleton, J. pr. [2] **38**, 1 (1888). — Wislicenus u. Langbein, Ann. **248**, 318 (1888). — Wislicenus, ebenda, 327, 337, 342. — Bischoff, Ber. **23**, 1927 (1890). — Fittig, Ann. **259**, 34 (1890). — Michael u. Schulthess, J. pr. [2] **46**, 262, 266 (1892). — Michael, ebenda, 268.

[2] Conrad u. Bischoff, Ann. **209**, 218 (1881). — Conrad, ebenda, 242. — Conrad u. Guthzeit, Ber. **15**, 605 (1882). — Bischoff, Ber. **16**, 1045 (1883).

[3] Conrad u. Brückner, Ber. **24**, 2993 (1892).

Brommalonsäure[1,2] $CO_2H \cdot CHBr \cdot CO_2H$ kann durch Reduction von Dibrommalonsäure erhalten werden und bildet zerfliessliche Krystalle; der Diäthylester entsteht durch Bromirung von Malonsäureester, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 233—235° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·426. — Dibrommalonsäure[1,3] — durch Bromiren von Malonsäure — schmilzt bei 126—128°, ist in Wasser äusserst löslich und giebt beim Kochen mit Baryt Mesoxalsäure; ihr Diäthylester siedet unter theilweiser Zersetzung bei 250—256°.

Die **Halogenderivate der Bernsteinsäure** stehen in nahen Beziehungen zur Fumar- und Maleinsäure, diejenigen der Methylbernsteinsäure oder Brenzweinsäure zur Ita-, Citra-, und Mesaconsäure; sie bieten daher wieder Anlass zu stereochemischen Discussionen.

Monochlorbernsteinsäure[4,5] $CO_2H \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Schmelzpunkt 151·5—152°) entsteht in optisch inactiver Form sowohl aus Fumarsäure wie aus Maleïnsäure durch Anlagerung von Chlorwasserstoff; active rechtsdrehende Monochlorbernsteinsäure (Schmelzpunkt 174°) kann aus Linksäpfelsäure (S. 795) durch vorsichtige Behandlung mit Phosphorpentachlorid gewonnen werden. Monobrombernsteinsäure[4,6] $CO_2H \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Schmelzpunkt 159°) entsteht aus Fumarsäure bezw. Maleïnsäure durch Anlagerung von Bromwasserstoff (vgl. S. 682) und kann ferner leicht durch Bromirung der Bernsteinsäure nach der HELL-VOLHARD-ZELINSKY'schen Methode gewonnen werden (vgl. S. 709—710). Brombernsteinsäure liefert durch Kochen mit Wasser Fumarsäure (Darstellungsweise der letzteren vgl. S. 681), Brombernsteinsäureester bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Fumarsäureester; Chlorbernsteinsäureester kann unverändert unter gewöhnlichem Druck destillirt werden. Die Anhydride der beiden Säuren $\left(\begin{array}{l} CHCl-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array}\!\!>\!O\right.$ bezw. $\left.\begin{array}{l} CHBr-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array}\!\!>\!O\right)$ spalten bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Halogenwasserstoff ab und liefern Maleïnsäureanhydrid.

Durch Addition von Halogen an Maleïnsäure und Fumarsäure ist die Entstehung von structuridentischen (symmetrischen) Dihalogenbernsteinsäuren:

$$CO_2H \cdot CH : CH \cdot CO_2H + Br_2 = CO_2H \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$$

zu erwarten, die aber in beiden Fällen bei normalem Reactionsverlauf räumlich isomer sein müssen. Der Vorgang ist — vom Standpunkt der Theorie aus betrachtet — im Allgemeinen analog der Halogenaddition an die stereoisomeren Crotonsäuren (vgl. S. 722 ff), wird aber dadurch etwas modificirt, dass das entstehende Produkt nicht zwei ungleichartig asymmetrische, sondern zwei gleichartig asymmetrische Kohlenstoffatome aufweist. In Bezug auf die Stereoisomeriemöglichkeiten haben wir hier den gleichen Fall wie bei den symmetrisch dialkylirten Bernsteinsäuren (vgl. S. 668) und der Weinsäure (vgl. S. 801); es kann also das Additionsprodukt in folgenden Formen auftreten:

---

[1] CONRAD u. BRÜCKNER, Ber. **24**, 2993 (1891).

[2] PETRIEFF, Ber. **11**, 415 (1878). — E. KNOEVENAGEL, Ber. **21**, 1355 (1888).

[3] PETRIEFF, Ber. **7**, 400 (1874). — FREUND, Ber. **17**, 782 (1884). — WISLICENUS, Ann. **242**, 77 (1887). — AUWERS u. BERNHARDI, Ber. **24**, 2229 (1891).

[4] ANSCHÜTZ u. BENNERT, Ann. **254**, 155 (1889).

[5] EMERY, Ber. **23**, 3757 (1890). — WALDEN, Ber. **26**, 214 (1893).

[6] KEKULÉ, Ann. **117**, 125 (1860); **130**, 21, 30 (1864). — FITTIG u. DORN, Ann. **188**, 87 (1877). — SCHACHERL, Ber. **14**, 637 (1881). — HELL, ebenda, 891. — VOLHARD, Ann. **242**, 141 (1887). — AUWERS u. IMHÄUSER, Ber. **24**, 2234 (1891). — TANATAR, Ber. **24c**, 970 (1891). Ann. **273**, 36 (1892). — HELL u. POLIAKOFF, Ber. **25**, 640 (1892).

1. eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Form, in deren jeder sich die Wirkung der beiden asymmetrischen Systeme in gleichem Sinne äussert und demnach summirt:

$$\begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ & | & \\ H- & | & -Br \\ & | & \\ CO_2H- & | & -Br \\ & | & \\ & H & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ & | & \\ Br- & | & -H \\ & | & \\ Br- & | & -CO_2H \\ & | & \\ & H & \end{array}.$$

Durch Vereinigung dieser beiden Formen wird eine inactive, spaltbare Modification entstehen, und eine ähnliche Ueberlegung, wie sie S. 723—724 für die Crotonsäuren angestellt wurde, zeigt, dass gerade diese Modification bei normaler Halogenaddition aus der Fumarsäure hervorgehen wird; nach der Drehung in die zur Halogenwasserstoffabspaltung geeigneten Configurationen ihrer Componenten:

$$\begin{array}{ccc} & Br & \\ & | & \\ CO_2H- & | & -H \\ & | & \\ CO_2H- & | & -Br \\ & | & \\ & H & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccc} & Br & \\ & | & \\ H- & | & -CO_2H \\ & | & \\ Br- & | & -CO_2H \\ & | & \\ & H & \end{array}$$

ersieht man, dass durch Abspaltung von 1 Mol. Halogenwasserstoff eine Halogenmaleïnsäure:

$$\begin{array}{ccc} CO_2H & | & -H \\ CO_2H & | & -Br \end{array}$$

gebildet werden sollte.

2. eine Modification, in welcher die beiden asymmetrischen Systeme sich entgegenwirken, welche mithin durch intramoleculare Compensation inactiv, demzufolge nicht spaltbar in active Modificationen sein wird; sie entspricht der Raumformel:

$$\begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ & | & \\ H- & | & -Br \\ & | & \\ H- & | & -Br \\ & | & \\ & CO_2H & \end{array}.$$

Man übersieht leicht, dass diese Modification aus der Maleïnsäure bei normaler Halogenaddition entstehen wird und dass ihre zur Abspaltung von 1 Molecül Halogenwasserstoff geeignete Configuration:

$$\begin{array}{ccc} & H & \\ & | & \\ Br- & | & -CO_2H \\ & | & \\ H- & | & -Br \\ & | & \\ & CO_2H & \end{array}$$

eine Halogenfumarsäure entstehen lassen wird.

In der That sind zwei isomere Dichlorbernsteinsäuren[1] — Dichlorbernsteinsäure aus Fumarsäure: Schmelzpunkt 215°, Isodichlorbernsteinsäure aus Maleïnsäure: Schmelzpunkt 175° — erhalten worden; beide liefern bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff indessen Chlorfumarsäure.

Die Beobachtungen über die Dibrombernsteinsäuren[2] (vgl. S. 683) entsprechen besser den Forderungen der Theorie.

Aus Fumarsäure entsteht eine gewöhnlich schlechtweg Dibrombernsteinsäure genannte Säure (Fumarsäuredibromid), welche grosse Krystalle bildet, etwa 50 Th. kaltes Wasser zur Lösung erfordert, durch längeres Kochen mit Wasser Brommaleïnsäure liefert.

Aus Maleïnsäure entsteht die davon verschiedene Isodibrombernsteinsäure (Maleïnsäuredibromid), welche ebenfalls gut krystallisirt, in Wasser sehr viel leichter löslich ist als die isomere Säure, bei etwa 160° schmilzt und beim Kochen mit Wasser Bromfumarsäure liefert.

Beide Säuren entstehen auch durch directe Bromirung der Bernsteinsäure. Beide können durch Behandlung mit Basen glatt in Acetylendicarbonsäure übergeführt werden. Aus beiden Säuren erhält man durch Behandlung mit Silberoxyd Säuren von der Structur $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (Näheres vgl. S. 812—813 bei synthetischen Bildungsweisen der Weinsäuremodificationen). Eine Structurverschiedenheit der beiden Säuren ist daher zum mindesten höchst unwahrscheinlich. Abnorm im Sinne der stereochemischen Theorie (vgl. S. 728) ist der Befund, dass sowohl aus Dibrombernsteinsäureester wie aus Isodibrombernsteinsäureester durch Einwirkung von Zinkspähnen bei niedriger Temperatur Fumarsäureester gebildet wird; im letzteren Falle wäre bei normalem Reactionsverlauf die Entstehung von Maleïnsäureester zu erwarten.

Die **Halogensubstitutionsproduke der Fumarsäure und Maleïnsäure** werden zweckmässig gleich im Anschluss an diejenigen der Bernsteinsäure besprochen.

Monochlorderivate[3,4]. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Traubensäure erhält man das Chlorid $COCl \cdot CH:CCl \cdot COCl$ (Siedepunkt 184·5—187·5°) der Chlorfumarsäure $CO_2H \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$, welch' letztere daraus durch Zersetzung mit Wasser gewonnen wird, bei 188—189° schmilzt und, mit Acetylchlorid behandelt, das Chlormaleïnsäureanhydrid C_4HClO_3 (Schmelzpunkt +34·5°, Siedepunkt 196·3°) liefert. Aus diesem Anhydrid entsteht durch Wasseraufnahme die Chlormaleïnsäure, welche beim Eindampfen ihrer stark salzsauren Lösung in

---

[1] Michael u. Tissot, J. pr. [2] **46**, 392 (1893).

[2] Kekulé, Ann. **117**, 123 (1860); Ann. Suppl. **1**, 131, 352 (1861); **2**, 88 (1862). Ber. **6**, 624 (1873). — Franchimont, Ber. **6**, 199 (1873). — Anschütz, Ber. **10**, 1884 (1877). — Bandrowsky, Ber. **10**, 838 (1877); **12**, 344 (1879). — Petri, Ann. **195**, 57 (1878). — Pictet, Ber. **13**, 1669 (1880). — Claus u. Helpenstein, Ber. **14**, 624 (1881). — Lehrfeld, ebenda, 1816. — Mulder u. Hamburger, Rec. trav. chim. **1**, 154 (1882). — Beilstein u. Wiegand, Ber. **15**, 1499 (1882). — Baeyer, Ber. **18**, 676 (1885). — Demuth u. V. Meyer, Ber. **21**, 264 (1888). — Gorodetzky u. Hell, ebenda, 1729, 1801. — Ossipow, Jb. **1888**, 1827. — Pum, Monatsh. **9**, 446 (1888). — Mulder u. Welleman, Rec. trav. chim. **7**, 334 (1888). — Wislicenus, Ann. **246**, 64 (1888). — Auwers u. Imhäuser, Ber. **24**, 2235 (1891). — Michael u. Schulthess, J. pr. [2] **43**, 591 (1891). — Shields, Journ. Soc. **59**, 739, 742 (1891). — Hell u. Poliakoff, Ber. **25**, 640 (1892). — Michael u. Maisch, J. pr. [2] **46**, 233 (1892). — Lossen, Ann. **272**, 127 (1892). — C. Liebermann, Ber. **26**, 250 (1893).

[3] Perkin u. Duppa, Ann. **115**, 105 (1860). — Kauder, J. pr. [2] **31**, 28 (1884). — Perkin, Ann. **129**, 373 (1864). Journ. Soc. **53**, 695 (1888). — Henry, Ann. **156**, 178 (1870). — Claus, Ann. **191**, 80 (1877). — Michael u. Tissot, J. pr. [2] **46**, 393, 395 (1893).

[4] Bandrowsky, Ber. **15**, 2694 (1882). — Walden, Ber. **26**, 210 (1893).

Chlorfumarsäure übergeht; über Entstehung der Chlorfumarsäure aus Dichlorbernsteinsäure vgl. S. 736.

Monobromderivate[1]. Die Entstehung der beiden stereoisomeren Säuren $CO_2H \cdot CBr:CH \cdot CO_2H$ aus den beiden Dibrombernsteinsäuren ist S. 736 besprochen. **Bromfumarsäure** schmilzt bei 179° und giebt durch Erhitzen Brommaleïnsäureanhydrid. **Brommaleïnsäure** schmilzt bei 128° und giebt mit rauchender Bromwasserstoffsäure Dibrombernsteinsäure unter theilweiser Umlagerung in Bromfumarsäure, durch Kochen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure ebenfalls Bromfumarsäure; auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr geht Brommaleïnsäure in Bromfumarsäure über; **Brommaleïnsäureanhydrid** siedet bei 215°.

Diese Monohalogenderivate zeigen mithin zu einander ganz analoge Beziehungen, wie Fumarsäure und Maleïnsäure; es liegt daher nahe, in der Weise, wie es eben geschehen ist, die eine Säure als Brom- bezw. Chlorfumarsäure, die andere als Brom- bezw. Chlormaleïnsäure zu bezeichnen. Aber es muss betont werden, dass im Widerspruch mit dieser Auffassung beide Säuren bei der Reduction mit Natriumamalgam zunächst Fumarsäure, dann Bernsteinsäure liefern. Auch steht mit den entsprechenden Raumformeln die Thatsache nicht in Einklang, dass Acetylendicarbonsäure durch Addition von Bromwasserstoff unter solchen Bedingungen, bei denen fertige Brommaleïnsäure nicht in Bromfumarsäure umgelagert wird, Bromfumarsäure liefert.

Dihalogenderivate[2]. **Dichlormaleïnsäure** $CO_2H \cdot CCl:CCl \cdot CO_2H$ (Schmelzpunkt 119—120°) und **Dibrommaleïnsäure** $CO_2H \cdot CBr:CBr \cdot CO_2H$ (Schmelzpunkt 123°) sind aus Bernsteinsäure durch kräftige Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Zersetzung des Reactionsprodukts (Dichlormaleïnsäuretetrachloride) mit Schwefelsäure bezw. bei der Bromirung erhalten worden. Als Derivate der Maleïnsäure erweisen sie sich durch die leichte Ueberführbarkeit in Anhydride. Ihre Imide entstehen bei der Einwirkung von Chlor bezw. Brom auf Succinimid und werden auch häufig aus den dem Succinimid nahestehenden Pyrrolderivaten (vgl. Bd. II) gebildet. **Dichlormaleïnsäureanhydrid** schmilzt bei 119—120°, das **Imid** bei 179°; **Dibrommaleïnsäureanhydrid** schmilzt bei 117—118°, das **Imid** bei 225°.

Durch Vereinigung von Acetylendicarbonsäure mit Brom[3] sollte sich der Theorie nach bei normalem Reactionsverlauf lediglich Dibrommaleïnsäure bilden; man erhält indessen bei der Addition im Sonnenlicht ein Gemisch von **Dibromfumarsäure** und Dibrommaleïnsäure, in welchem erstere Säure (Schmelzpunkt 221—222°) vorwiegt. Der Acetylendicarbonsäureester giebt ebenfalls durch Bromaddition ein Gemisch von Dibromfumarsäureester und Dibrommaleïnsäureester.

Aus Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure entstehen durch Anlagerung von Halogenwasserstoff **Monohalogenderivate,** durch Anlagerung der Halogene **Di-**

---

[1] Kekulé, Ann. **130**, 1 (1864); **131**, 87 (1864); Ann. Suppl. **1**, 368 (1861); **2**, 90 (1862). — Petri, Ann. **195**, 61 (1878). — Anschütz, Ber. **10**, 1884 (1877). — Bandrowsky, Ber. **12**, 344 (1879); **15**, 2697 (1882). — Scherks, Ann. **227**, 234 (1885). — Demuth u. V. Meyer, Ber. **21**, 267 (1888). — Wislicenus, Ann. **246**, 53 (1888). — Michael u. Pendleton, J. pr. [2] **38**, 4 (1888). — Michael, J. pr. [2] **46**, 215, 216, 222 (1892).

[2] Kekulé, Ann. **130**, 2 (1864). — Limpricht, Ann. **165**, 294 (1872). — Kauder, J. pr. [2] **31**, 1 (1884). — Hill, Ber. **13**, 736 (1880). — Ciamician u. Silber, Ber. **16**, 2394 (1883); **17**, 553, 1743 (1884); **22**, 33 (1889). — Zincke u. Fuchs, Ber. **23**, 1336 (1890). — Hendrikson, Ber. **23c**, 584 (1890). — Angeli u. Ciamician, Ber. **24**, 76, 1347 (1891). — Bruck, ebenda, 4118. — Zincke u. Fuchs, Ann. **267**, 20 (1891).

[3] Bandrowsky, Ber. **12**, 2213 (1879). — Wislicenus, Ann. **246**, 53 (1888). — Michael, J. pr. [2] **46**, 210 (1892).

halogenderivate der Brenzweinsäure (vgl. S. 665). Die isomeren Säuren[1] werden durch Bezeichnungen unterschieden, welche ihre Provenienz angeben.

Itabrombrenzweinsäure (Schmelzpunkt 137°) muss ihr Bromatom in der γ-Stellung zu einer Carboxylgruppe enthalten, mithin die Constitutionsformel

$$\begin{array}{l} CH_2Br\cdot CH\cdot CO_2H \\ \quad| \\ \quad CH_2\cdot CO_2H \end{array}$$

besitzen, da sie beim Kochen mit Wasser eine Lactonsäure — die Paraconsäure

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH(CO_2H)\cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ O{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}CO \end{array}$$

(vgl. S. 799) liefert.

Citrabrombrenzweinsäure (Schmelzpunkt 148°) entsteht aus Citraconsäure sehr leicht (schon in der Kälte), aus Mesaconsäure schwieriger (erst beim Erwärmen) durch Anlagerung von Bromwasserstoff. Sie zerfällt beim Kochen mit Soda in Kohlensäure und Methakrylsäure (Gleichung s. S. 504); hieraus ergiebt sich ihre Structur als der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CBr\cdot CO_2H \\ \quad| \\ \quad CH_2\cdot CH_2H \end{array}$$

entsprechend, da eine Säure von der Structur

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH\cdot CO_2H \\ \quad| \\ \quad CHBr\cdot CO_2H \end{array}$$

in dieser Reaction Crotonsäure liefern müsste.

Itadibrombrenzweinsäure

$$\begin{array}{l} CH_2Br\cdot CBr\cdot CO_2H \\ \quad| \\ \quad CH_2\cdot CO_2H \end{array}$$

liefert durch Kochen mit Wasser Akonsäure

$$\left(\begin{array}{l} CH_2\cdot C(CO_2H):CH \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ O{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}CO \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH:C(CO_2H)\cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ O{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}CO \end{array}\right).$$

Mesadibrombrenzweinsäure (Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen: 204°) und Citradibrombrenzweinsäure (Schmelzpunkt 150°) stehen zu einander in ähnlichem Verhältniss wie Dibrombernsteinsäure und Isodibrombernsteinsäure, Crotonsäuredibromür und Isocrotonsäuredibromür. Ihre Zersetzungen sind leicht verständlich, wenn man für beide Säuren die Structurformel:

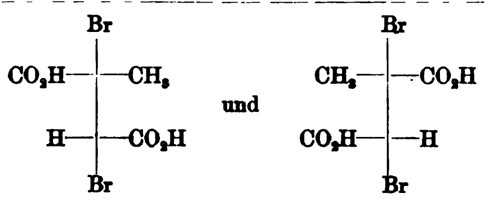
$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CBr{-}CO_2H \\ \qquad| \\ \qquad CHBr{-}CO_2H \end{array}$$

annimmt; Citradibrombrenzweinsäure muss nach der Theorie aus den beiden optisch entgegengesetzten Modificationen:

$$\begin{array}{ccc} & Br & \\ CH_3{-} & | & {-}CO_2H \\ H{-} & | & {-}CO_2H \\ & Br & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccc} & Br & \\ CO_2H{-} & | & {-}CH_3 \\ CO_2H{-} & | & {-}H \\ & Br & \end{array},$$

Mesadibrombrenzweinsäure aus den beiden ebenfalls enantiomorphen Configurationen:

[1] Kekulé, Ann. Suppl. **1**, 339 (1861); **2**, 96 (1862). — Swarts, Ztschr. Chem. **1866**, 722. Jb. **1873**, 582. — Fittig u. Prehn, Ann. **188**, 42 (1877). — Fittig u. Landolt, ebenda, 71. — Petri, Ber. **14**, 1637 (1881). — Friedrich, Ann. **203**, 353 (1880). — Fittig u. Krusemark, Ann. **206**, 1 (1880). — Fittig u. Beer, Ann. **216**, 79 (1882). — Auwers u. Imhäuser, Ber. **24**, 2237 (1891). — Michael u. Schulthess, J. pr. [2] **43**, 593 (1891); **45**, 60 Anm. (1892). — Michael u. Tissot, J. pr. [2] **46**, 384, 390, 396 (1892). — Fittig, Ber. **26**, 47 (1893).



bestehen. Von besonderem Interesse ist die Zersetzung, welche beide Säuren beim Erwärmen mit Soda erleiden. Citradibrombrenzweinsäure liefert Kohlensäure, Propionaldehyd und eine Säure $C_4H_5BrO_2$, die sich als Brommethakrylsäure durch ihre Reducirbarkeit zu Isobuttersäure erweist; Mesadibrombrenzweinsäure liefert die gleichen Produkte, aber neben jener Brommethakrylsäure in erheblicher Menge eine gleich zusammengesetzte Säure, die ebenfalls durch Reduction Isobuttersäure liefert und daher als Isobrommethakrylsäure bezeichnet wird. Das Auftreten des Propionaldehyds kann man sich durch Abspaltung von 2 Mol. Bromnatrium und 2 Mol. Kohlensäure unter gleichzeitiger Aufnahme von 1 Mol. Wasser erklären:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CBr\cdot CO_2Na \\ | \\ CHBr\cdot CO_2Na \end{matrix} + H_2O = 2NaBr + 2CO_2 + \begin{matrix} CH_3\cdot CH_2 \\ | \\ CHO \end{matrix}.$$

Die Bildung von zwei stereoisomeren β-Brommethakrylsäuren wird von der Theorie gefordert, wie sich leicht ergiebt, wenn man die Configurationen construirt, in welchen sich Br und CO_2Na über einander, also in der zur Abspaltung geeigneten Stellung befinden:

$$\underbrace{\begin{matrix} & CH_3 & \\ CO_2Na- & | & -Br \\ H- & | & -CO_2Na \\ & Br & \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} & CH_3 & \\ Br- & | & -CO_2Na \\ CO_2Na- & | & -H \\ & Br & \end{matrix}}_{\text{Citradibrombrenzweinsäure}} = NaBr + CO_2 + \underbrace{\begin{matrix} CO_2Na- & \| & -CH_3 \\ H- & \| & -Br \end{matrix}}_{\text{Brommethakrylsäure,}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix} & CO_2Na & \\ CH_3- & | & -Br \\ H- & | & -CO_2Na \\ & Br & \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} & CO_2Na & \\ Br- & | & -CH_3 \\ CO_2Na- & | & -H \\ & Br & \end{matrix}}_{\text{Mesadibrombrenzweinsäure}} = NaBr + CO_2 + \underbrace{\begin{matrix} CO_2Na- & \| & -CH_3 \\ Br- & \| & -H \end{matrix}}_{\text{Isobrommethakrylsäure.}}$$

— Beim Kochen mit Wasser liefert die Mesadibrombrenzweinsäure neben Propionaldehyd, Bromwasserstoff und Kohlensäure Bromcitraconsäureanhydrid; es entspricht dies der Bildung von Brommaleïnsäure aus Fumarsäuredibromid (Dibrombernsteinsäure, vgl. S. 736). — Auch hier indess steht das Verhalten des Citradibrombrenzweinsäureesters bei der Entbromung durch Zink, wie dasjenige des Isodibrombernsteinsäureesters (vgl. S. 736), nicht im Einklang mit den Forderungen der Theorie; statt des erwarteten Citraconsäureesters erhält man den Mesaconsäureester.

Die entsprechenden Chlorderivate — Citradichlorbrenzweinsäure (Schmelzpunkt 119—120°) und Mesadichlorbrenzweinsäure (Schmelzpunkt 123°) — liefern beide bei der Abspaltung von Halogenwasserstoff durch alkoholisches Kali ein Gemisch von Chlorcitraconsäure und Chlormesaconsäure.

Neunundzwanzigstes Kapitel.

Oxysäuren oder Alkoholsäuren I. Die Hydroxylderivate der einbasischen Säuren.

(Allgemeines über Oxysäuren. — Die Monohydroxylderivate der Fettsäuren (Glykolsäurereihe). — Die Polyhydroxylderivate der Fettsäuren (Glycerinsäure, Pentonsäuren, Hexonsäuren etc.). — Die Hydroxylderivate der Oelsäuren.)

Allgemeines über Oxysäuren.

Die Hydroxylderivate der Carbonsäuren oder Oxysäuren — Verbindungen also, deren Molecül sowohl Carboxylgruppen wie auch alkoholische Hydroxylgruppen enthält, — vereinigen in ihrem chemischen Verhalten den Charakter der Carbonsäuren und Alkohole. Sie können mithin auch als „Alkoholsäuren" bezeichnet werden.

Die Zahl der bekannten Oxysäuren oder Alkoholsäuren ist ausserordentlich gross; es wird daher nothwendig sein, sie in verschiedene einzelne Klassen nach der Anzahl der Hydroxyl- und Carboxylgruppen und nach der gegenseitigen Stellung dieser Gruppen einzuordnen.

Zu den Oxysäuren gehören einige der wichtigsten und verbreitetsten Pflanzensäuren, so die Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure. Es gehört ferner zu ihnen eine grössere Gruppe von Säuren, welche zu den Zuckerarten in nächster Beziehung stehen und ausserordentliche Bedeutung für die in der letzten Zeiten mächtig geförderte Kenntniss dieses Gebiets erlangt haben. Auch besitzen einige Oxysäuren mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen in theoretischer Beziehung besonderes Interesse, da an ihnen die Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom die eingehendste experimentelle Prüfung gefunden hat (vgl. Milchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure).

Für die künstliche Bildung von Gliedern dieser überaus wichtigen Körperklasse besitzen wir Methoden in grosser Zahl. Fast alle jene Processe, welche zur Bildung von Alkoholen oder Carbonsäuren führen (vgl. S. 143 ff., 306 ff., 487 ff., 561), können durch geeignete Modificationen oder durch Combination mit einander auch für die Gewinnung von Alkoholsäuren brauchbar gemacht werden. Hier mögen nur einige Reactionen hervorgehoben werden, welche besonders häufige Anwendung gefunden haben:

1. die Auswechselung der Halogenatome in den Halogenderivaten der Carbonsäuren gegen Hydroxylgruppen (vgl. S. 713), z. B.:

$$CH_2Cl \cdot CO_2H + H_2O = CH_2(OH) \cdot CO_2H + HCl.$$

2. die Verseifung der aus den Aldehyden und Ketonen durch Anlagerung von Blausäure hervorgehenden Cyanhydrine (vgl. S. 388). Diese Reaction, welche erlaubt, von Ketonen und Aldehyden zu um ein Kohlenstoffatom reicheren Oxysäuren aufzusteigen, z. B.:

$$CH_3\cdot CHO \longrightarrow CH_3\cdot CH\begin{cases}OH\\CN\end{cases} \longrightarrow CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$$

$$(CH_3)_2CO \longrightarrow (CH_3)_2C\begin{cases}OH\\CN\end{cases} \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)\cdot CO_2H,$$

ist von ganz besonderer Wichtigkeit, da sie in den meisten Fällen recht glatt verläuft und — auf Verbindungen von bekannter Constitution angewendet — über die Constitution der entstehenden Produkte keinen Zweifel lässt. Auch auf die zur Zuckergruppe gehörigen Aldehydalkohole und Ketonalkohole von complicirterer Structur ist sie anwendbar, z. B.:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO + HCN$$
$$= CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CN$$
$$\downarrow$$
$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H,$$

und ist hierdurch für die Untersuchungen über die Constitution der natürlichen Zuckerarten von entscheidender Bedeutung geworden (vgl. S. 784—785). Sie soll im Folgenden kurzweg als „Cyanhydrinreaction" bezeichnet werden.

Zur Ausführung der Reaction[1] benutzt man entweder fertige oder bequemer nascirende Bläusäure. Geht man von einfachen Aldehyden oder Ketonen aus, so verfährt man zweckmässig in folgender Weise; man überschichtet gepulvertes reines Cyankalium mit einer ätherischen Lösung des zu verwendenden Aldehyds oder Ketons und lässt nun unter guter Kühlung und stetem Umrühren die äquivalente Menge möglichst stark rauchender Salzsäure langsam zutropfen; nach kurzem Stehen giesst man die ätherische Lösung von dem Salzbrei ab und erhält nun beim Verdunsten derselben das Cyanhydrin in einem für die Verarbeitung genügend reinen Zustand. Zur Verseifung übergiesst man dasselbe mit dem doppelten Volum Salzsäure vom spec. Gew. 1·2; nach kurzem Stehen ist das entsprechende Säureamid gebildet, durch längeres Stehen oder durch Kochen mit verdünnter Säure erhält man die freien Säuren.

Die Cyanhydrine (Oxynitrile) brauchen demnach für die Ausführung dieser Reaction nicht isolirt zu werden; auch ist dies nur in wenigen Fällen geschehen. Soweit bekannt, sind die Cyanhydrine der niederen Aldehyde[2] Flüssigkeiten, welche bei gewöhnlichem Druck unter theilweisem oder vollständigem Zerfall in Aldehyd und Blausäure sieden. Das Cyanhydrin des Acetons[3], das in reinem Zustand nicht isolirt ist, geht leicht unter Blausäureabspaltung in krystallisirtes Diacetoncyanhydrin $(CH_3)_2C(OH)-O-C(CN)(CH_3)_2$ über.

Auch wenn man die Reaction auf die complicirteren Aldehydalkohole, wie sie in den Zuckerarten vorliegen, anwendet, ist eine Isolirung der Cyanhydrine nicht

[1] Vgl. Wislicenus u. Urech, Ann. **164**, 258 (1872). — Näheres vgl. bei Elbs, Synthetische Darstellungsmethoden I, 152, 168 (Leipzig, 1889).

[2] Vgl. Henry, Compt. rend. **110**, 759 (1890). — Simpson u. Gautier, Ztschr. Chem. **1867**, 660. — Lipp, Ann. **205**, 24 (1880). — Erlenmeyer u. Sigel, Ann. **177**, 106 (1875).

[3] Urech, Ann. **164**, 256 (1872). — Tiemann u. L. Friedlaender, Ber. **14**, 1971 (1881).

nöthig. Man versetzt meist eine wässrige, ziemlich concentrirte Lösung des Zuckers mit der berechneten Menge Blausäure und lässt bei Zimmertemperatur oder ganz gelinder Wärme einige Tage stehen; ein Zusatz von einer Spur Ammoniak hat sich in mehreren Fällen als sehr günstig für die Beförderung der Reaction erwiesen. Unter diesen Bedingungen geht das Cyanhydrin gleich in das zugehörige Säureamid über, das sich häufig krystallinisch ausscheidet. Man erwärmt nun auf dem Wasserbade, bis die Blausäure entfernt ist, und verseift das Säureamid darauf, indem man zur Lösung Barytwasser zufügt und auf dem Wasserbade eindampft, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist. Die so erhaltene Lösung des Bariumsalzes wird mit Schwefelsäure genau barytfrei gemacht, darauf nach Filtration vom Bariumsulfat auf dem Wasserbade eingedampft, wobei man das Säurehydrat bezw. das Lacton erhält.

3. die Oxydation mehrwerthiger Alkohole oder mehrwerthiger Aldehydalkohole; so erhält man z. B. aus

$$\text{Glycerin: } \begin{array}{c} CH_2(OH) \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_2(OH) \end{array} \quad \text{die Glycerinsäure: } \begin{array}{c} CO \cdot OH \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_2(OH) \end{array},$$

aus den Zuckerarten von der Structur:

$$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CHO$$

durch milde Oxydation einbasische Oxysäuren (Aldonsäuren):

$$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H,$$

durch kräftigere Oxydation zweibasische Oxysäuren:

$$CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H.$$

Manche Carbonsäuren lassen sich direct durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in Oxysäuren überführen[1] („hydroxyliren"); es sind das solche, welche ein tertiär gebundenes Wasserstoffatom $\begin{array}{l} -C \\ -C \\ -C \end{array}\!\!>\!CH$ enthalten, z. B.:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!CH \cdot CO_2H \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!C(OH) \cdot CO_2H,$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$$

Das chemische Verhalten der Oxysäuren wird durch die gleichzeitige Anwesenheit von alkoholischen Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen bestimmt. Bei der Salzbildung treten natürlich die Carboxylgruppen in Reaction:

$$CH_2(OH) \cdot CO \cdot ONa, \quad CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot ONa;$$

bei der Esterbildung können sich je nach den Bedingungen die alkoholischen Hydroxylgruppen oder die Carboxylgruppen oder beide zugleich betheiligen:

---

[1] R. Meyer, Ann. **219**, 234; **220**, 1 (1882). — Fittig u. Bredt, Ann. **208**, 59 (1881).

$$\begin{array}{cccc} CH_2\cdot O\cdot CH_3 & CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 & CH_2\cdot OH & CH_2\cdot O\cdot CH_3 \\ | \quad ; & | \quad ; & | \quad ; & | \quad . \\ CO\cdot OH & CO\cdot OH & CO\cdot O\cdot CH_3 & CO\cdot O\cdot CH_3 \\ \text{Aethersäure} & \text{Estersäure} & \text{Ester} & \text{Aetherester} \end{array}$$

Die neutralen Ester mancher Oxysäuren — z. B. der Weinsäure — werden durch Wasser sehr leicht partiell verseift; man muss daher bei der Darstellung[1] vermeiden, sie mit Wasser in Berührung zu bringen. Man leitet zweckmässig in die alkoholische Lösung der Oxysäure unter Kühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, lässt 24 Stunden stehen, saugt darauf einen trockenen Luftstrom hindurch und vertreibt durch Erhitzen auf dem Wasserbade unter stark vermindertem Druck völlig den Alkohol und die Salzsäure. Der Rückstand wird nochmals in der gleichen Menge Alkohol gelöst, mit Salzsäuregas behandelt und in derselben Weise wieder von Alkohol und Salzsäure befreit, darauf zur Gewinnung des reinen Esters im Vacuum destillirt (Esterificirungsmethode von Anschütz u. Pictet).

Die nähere Charakterisirung der Oxysäuren wird bei den einzelnen Gruppen gegeben werden; hier sei indess noch das Verhalten bei der Wasserabspaltung besprochen, das wesentlich durch die gegenseitige Stellung der alkoholischen Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen beeinflusst wird.

α-Oxysäuren spalten in der Regel beim Erhitzen — häufig auch schon bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator über Schwefelsäure — Wasser ab, indem sich Anhydride durch Zusammentritt mehrerer Molecüle bilden (vgl. Glykolid S. 747, Lactid S. 754), z. B.:

$$2\begin{array}{c} CH_3\cdot CH(OH) \\ | \\ CO\cdot OH \end{array} = \begin{array}{c} CH_3\cdot CH-O-CO \\ | \qquad\quad | \\ CO-O-CH\cdot CH_3 \end{array} + 2H_2O.$$

β-Oxysäuren spalten in der Regel beim Erhitzen für sich — auch schon beim Kochen mit Natronlauge[2] — Wasser ab, um in ungesättigte Säuren (und zwar der Hauptmenge nach in $\Delta^{\alpha,\beta}$-Säuren) überzugehen (vgl. S. 488), z. B.:

$$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H = CH_3\cdot CH:CH\cdot CO_2H + H_2O.$$

γ-Oxysäuren sind dagegen schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur zur Wasserabspaltung und Bildung von inneren Anhydriden (γ-Lactonen) geneigt, welche durch Anhydrisirung zwischen der alkoholischen Hydroxylgruppe und der Carboxylgruppe eines und desselben Molecüls entstehen:

$$\begin{array}{c} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ OH \qquad\qquad\quad OH \end{array} = \begin{array}{c} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO \\ \diagdown \qquad \diagup \\ O \end{array} + H_2O;$$

diese Neigung ist so gross, dass die γ-Oxysäuren in der Regel grösstentheils selbst in wässriger Lösung langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, momentan bei Siedehitze in Wasser und Anhydride zerfallen. Die Produkte dieser Wasserabspaltung — die Lactone, deren genaue

[1] Vgl. Anschütz u. Pictet, Ber. 13, 1176 (1880).
[2] Vgl. Fittig, Ber. 26, 40 (1893).

Kenntniss wir FITTIG verdanken, — werden später näher charakterisirt werden (S. 760 ff.). Aus mehrbasischen Säuren können sich Lactonsäuren:

$$\underset{\text{OH}}{\text{CH}_3\cdot\text{CH}}-\text{CH}\begin{cases}\text{CO}_2\text{H}\\ \underset{\text{OH}}{\text{CH}_2\cdot\text{CO}}\end{cases} - H_2O = CH_3\cdot CH-CH\begin{cases}CO_2H\\ CH_2\end{cases},\quad (\text{O}-\text{CO ring})$$

auch Dilactone:

$$\underset{\text{CO}_2\text{H}}{\text{CH(OH)}}\cdot\text{CH(OH)}\cdot\text{CH(OH)}\cdot\overset{\text{CO}_2\text{H}}{\text{CH(OH)}} - 2H_2O = \underset{\text{CO}}{\text{CH(OH)}}\cdot\overset{\text{O}}{\text{CH}}\cdot\underset{\text{O}}{\text{CH}}\cdot\overset{\text{CO}}{\text{CH(OH)}}$$

bilden.

Auch für δ-**Oxysäuren** (vgl. S. 765) hat sich ergeben, dass sie leicht schon in wässriger Lösung Wasser unter Bildung von δ-Lactonen abspalten:

$$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH = CH_3\cdot \underbrace{CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO}_{O}.$$

Diese Erscheinungen erinnern sofort an die durchaus analogen Beobachtungen über die Anhydridbildung zweibasischer Säuren (vgl. S. 642). Sie illustriren besonders deutlich die Tendenz, welche allgemein zur Bildung fünf- und sechsgliedriger Ringsysteme besteht, und werden durch die S. 643 angestellten, stereochemischen Erwägungen verständlich.

Betreffs des Verhaltens der Oxysäuren sei ferner hier mitgetheilt, dass man durch erschöpfende Behandlung mit Jodwasserstoff ihre alkoholischen Hydroxylgruppen durch Wasserstoff ersetzen und sie demnach auf hydroxylfreie Carbonsäuren zurückführen kann. Dies Verhalten ist namentlich für die Constitutionsermittelung complicirterer Säuren sehr wichtig. Wenn man z. B. aus einer Hexaoxyheptylsäure durch Reduction normale Heptylsäure:

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

erhält, so ist damit für jene Säure die Structur:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$$

so gut wie erwiesen, da sie einerseits nach diesem Befund eine normale Kohlenstoffkette enthalten muss, da wir andererseits wissen, dass mehrere Hydroxylgruppen sich an einem und demselben Kohlenstoffatom nur in Ausnahmefällen halten können. Bei den Untersuchungen über die den Zuckerarten nahestehenden Säuren hat man häufig durch diese Reaction Aufschlüsse erhalten, die für die Beurtheilung der Constitution der Zuckerarten selbst entscheidend waren (vgl. S. 784—785).

Die Stärke der Carbonsäuren nimmt im Allgemeinen durch die Einführung von alkoholischen Hydroxylgruppen zu, und zwar um so mehr, je näher die Hydroxylgruppe der Carboxylgruppe steht. Es erhellt dies namentlich, wenn man die der Propionsäure, α- und β-Oxypropion-

säure entsprechenden Werthe der Dissociationsconstante K (vgl. S. 640) neben einander stellt:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H : 0 \cdot 00134.$$
$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H : 0 \cdot 0138.$$
$$CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H : 0 \cdot 00311.$$

Den Oxysäuren entsprechende Schwefelverbindungen (Mercaptansäuren oder Sulfhydrylsäuren) erhält man aus den halogenirten Säuren durch Umsetzung mit Kaliumsulfhydrat, z. B.:

$$CH_2Cl \cdot CO_2H + KSH = CH_2(SH) \cdot CO_2H + KCl.$$

Sie vereinigen die Charaktere der Carbonsäuren und Mercaptane in sich; sowohl der Wasserstoff der Carboxylgruppe wie auch derjenige der Sulfhydrylgruppe kann durch Metallatome vertreten werden. Durch gelinde wirkende Oxydationsmittel werden sie in Disulfidsäuren[1], wie $CO_2H \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, verwandelt.

Durch Umsetzung von halogenirten Säuren mit Natriumsulfid oder Natriummercaptiden gewinnt man Sulfidsäuren[2], z. B.:

$$Na_2S + 2Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H = S(CH_2 \cdot CO_2H)_2 + 2NaCl$$
$$C_2H_5 \cdot SNa + Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + NaCl,$$

welche durch Kaliumpermanganat zu Sulfoncarbonsäuren oxydirt werden:

$$S(CH_2 \cdot CO_2H)_2 + 2O = SO_2(CH_2 \cdot CO_2H)_2.$$

In den Estern der Sulfoncarbonsäuren sind ähnlich, wie im Malonsäureester, den Polysulfonen etc., die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome, die durch zwei negative Gruppen beeinflusst werden, gegen Metallatome und Alkylreste austauschbar (vgl. S. 651—653), z. B.:

$$SO_2\left\langle\begin{matrix} CHNa \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CHNa \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}\right. + 2CH_3J = SO_2\left\langle\begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}\right. + 2NaJ.$$

Durch Umsetzung der Halogenfettsäuren mit sulfinsauren Salzen (vgl. S. 225) gelangt man zu Alkylsulfoncarbonsäuren:

$$C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot Na + CH_2J \cdot CH_2 \cdot CO_2H = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + NaJ;$$

unter letzteren sind diejenigen, welche zwischen der Sulfongruppe und Carboxylgruppe nur eine Methylengruppe enthalten, leicht durch Erhitzen in Kohlensäure und Sulfone spaltbar:

$$C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_3 + CO_2,$$

während diejenigen, deren Sulfon- und Carboxylgruppe durch mehrere Methylengruppen getrennt sind, eine analoge Spaltung schwer oder nicht erleiden[3] (vgl. das analoge Verhalten der Ketonsäuren in Kap. 39).

Durch Oxydation der Mercaptansäuren kommt man zu Säuren, welche zugleich die Sulfogruppe SO_3H und die Carboxylgruppe enthalten (Carbosulfonsäuren), z. B.:

$$CH_2(SH) \cdot CO_2H + O_3 = CH_2(SO_3H) \cdot CO_2H;$$

solche Säuren können auch durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid oder Chlorsulfonsäure[4] auf die Fettsäuren:

$$CH_3 \cdot CO_2H + SO_3 = CH_2(SO_3H) \cdot CO_2H,$$

---

[1] Vgl. Claesson, Ber. **14**, 409 (1881).
[2] Andreasch, Ber. **12**, 1390 (1890). — Lovén, Ber. **17**, 2818 (1884).
[3] R. u. W. Otto, Ber. **21**, 992 (1888).
[4] Vgl. Hemilian, Ann. **176**, 1 (1874).

durch Einwirkung von gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure auf die Fettsäureanhydride[1], durch Umsetzung von halogenirten Säuren mit Alkalisulfiten[2]:

$$Na_2SO_3 + CH_2Cl \cdot CO_2H = CH_2(SO_3Na) \cdot CO_2H + NaCl$$

und durch Erhitzen von ungesättigten Säuren mit Alkalisulfiten[3] gewonnen werden.

I. Monohydroxylderivate der Fettsäuren.

Allgemeine Zusammensetzung $C_nH_{2n}O_3$.

Von dem ersten Glied der Fettsäurereihe — der Ameisensäure H·CO·OH — könnte die Oxysäure

$$OH \cdot CO \cdot OH$$

abgeleitet werden: das hypothetische Hydrat der Kohlensäure. Diese Verbindung ist aber nicht eigentlich als Alkoholsäure aufzufassen, da ihre beiden Hydroxylgruppen gleichartig gebunden sind; ihre zahlreichen organischen Derivate sollen daher an dieser Stelle nicht besprochen, vielmehr im Zusammenhang später (Kap. 41) geschildert werden. Wahre Alkoholsäuren, in deren Molecül man Hydroxylgruppen mit alkoholischer und mit saurer Function unterscheiden kann, können erst von der Essigsäure und allen höheren Homologen abgeleitet werden.

A. α-Oxysäuren.

Glykolsäure[4] $C_2H_4O_3 = CH_2(OH) \cdot CO_2H$ — das Hydroxylderivat der Essigsäure — ist die denkbar einfachste Alkoholsäure. Ihre Constitution ergiebt sich durch die auch zur Darstellung[5] am besten brauchbare Bildung aus Monochloressigsäure[6] (durch Kochen mit Wasser allein oder mit Wasser und Marmorpulver):

$$CH_2Cl \cdot CO_2H + H \cdot OH = CH_2(OH) \cdot CO_2H + HCl$$

und aus ihrer Entstehung durch Verseifung des Formaldehydcyanhydrins[7]. Interessant ist ferner ihre Bildung aus anderen theils weniger hoch, theils höher oxydirten Sauerstoffderivaten des Aethans; durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht sie neben anderen Produkten aus Aethylalkohol[8] und Glykol[9], umgekehrt durch Reduktion mit nascirendem

[1] FRANCHIMONT, Rec. trav. chim. **7**, 26 (1888).
[2] STRECKER, Ann. **148**, 90 (1868).
[3] BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. **18**, 483 (1885).
[4] Erste Charakterisirung vgl. bei SOCOLOFF u. STRECKER, Ann. **80**, 37 (1851).
[5] HÖLZER, Ber. **16**, 2954 (1883).
[6] HOFFMANN u. KEKULÉ, Ann. **105**, 286 (1858). — THOMSON, Ann. **200**, 76 (1880).
[7] HENRY, Compt. rend. **110**, 760 (1890).
[8] DEBUS, Ann. **100**, 1 (1856). — CLOËZ, Ann. **84**, 282 (1852). — DRECHSEL, Ann. **127**, 750 (1863). — FAHLBERG, J. pr. [2] **7**, 329 (1873).
[9] WURTZ, Ann. **103**, 366 (1857).

Wasserstoff aus Oxalsäure[1]. Sehr häufig wird sie aus Zuckerarten (besonders reichlich aus Fruchtzucker) und ihnen nahestehenden Derivaten bei der Oxydation mit Silberoxyd erhalten, durch die gleiche Reaction auch aus Glycerin[2]. Natürlich gebildet, ist sie in den unreifen Weintrauben[3], in den Blättern des wilden Weins[4] und im Rübensaft[5] beobachtet.

Reine Glykolsäure bildet luftbeständige Krystalle, welche bei 79—80° schmelzen und in Wasser sehr leicht löslich sind. Durch Salpetersäure wird Glykolsäure zu Oxalsäure oxydirt. Ihr Calciumsalz[6] $(C_2H_3O_3)_2Ca$ krystallisirt in feinen Nadeln, enthält über Schwefelsäure getrocknet 3 Mol. Krystallwasser, löst sich bei 15° in 80 Th., bei 100° in 19 Th. Wasser.

Anhydride der Glykolsäure. Beim Erhitzen erleidet die Glykolsäure Wasserabspaltung; es entsteht zunächst (bei ca. 100°) ein Anhydrid[7,8] von der Zusammensetzung $C_4H_6O_5$ $(= 2C_2H_4O_3 - H_2O)$, welches ein weisses krystallinisches Pulver darstellt, in Aether, Alkohol und kaltem Wasser nicht löslich ist, bei 128—130° schmilzt und beim Kochen mit Wasser zu Glykolsäure gelöst wird. Bei stärkerem Erhitzen (auf ca. 240—280°) entsteht neben geringen Mengen von Oxymethylen (S. 400) Polyglykolid[9] $(C_2H_2O_2)_x (= xC_2H_4O_3 - xH_2O)$, welches zweckmässiger durch längeres Erhitzen von trockenem chloressigsaurem Natrium auf 150° dargestellt wird, ein leichtes, weisses, geschmackloses Pulver bildet, bei 223° schmilzt, in Wasser nicht löslich ist, bei längerem Erhitzen mit Wasser aber Glykolsäure, mit Alkohol Glykolsäureäthylester bildet. Das eigentliche Glykolid[10] (Diglykolid) $C_4H_4O_4$ =

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO \\ | \qquad\qquad | \\ CO-O-CH_2 \end{array}$$

(vgl. Lactid, S. 754) erhält man, wenn man die Glykolsäure oder das Polyglykolid oder bromessigsaures Natrium im Vacuum destillirt; es bildet grosse, glänzende Blätter, schmilzt bei 86—87°, ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich und geht beim Erhitzen für sich in Polyglykolid über.

Als ätherartiges und daher schwer hydrirbares Anhydrid der Glykolsäure kann ferner die Diglykolsäure[11] $C_4H_6O_5 = O\langle\begin{smallmatrix} CH_2\cdot CO_2H \\ CH_2\cdot CO_2H \end{smallmatrix}$ aufgefasst werden, welche zur

[1] SCHULTZE, Jb. **1862**, 284. — CROMMYDIS, Bull. **27**, 3 (1876). — FORCRAND, Bull. **39**, 310 (1883). — BALBIANO u. ALESSI, Ber. **15**, 2236 (1882).

[2] KILIANI, Ann. **205**, 168, 191 (1880). Ber. **16**, 2414 (1883).

[3] ERLENMEYER, Ztschr. Chem. **1866**, 639. [4] GORUP, Ann. **161**, 229 (1872).

[5] v. LIPPMANN, Ber. **24**, 3303 (1891).

[6] Vgl. über Salze: SCHREIBER, J. pr. [2] **13**, 436 (1876). — HEINTZ, Jb. **1859**, 362; **1861**, 439. — KEKULÉ, Ann. **105**, 290 (1858). — NAUMANN, Ann. **129**, 278 (1863). — FAHLBERG, J. pr. [2] **7**, 337 (1873). — BÖTTINGER, Ann. **198**, 227 (1879). — FORCRAND, Compt. rend. **96**, 1728 (1883). Bull. **39**, 309, 401 (1883).

[7] FAHLBERG, J. pr. [2] **7**, 329 (1873). [8] THOMSON, Ann. **200**, 79 (1880).

[9] DESSAIGNES, Ann. **89**, 342 (1854). — HEINTZ, Jb. **1859**, 362. — KEKULÉ, Ann. **105**, 288. — NORTON u. TSCHERNIAK, Bull. **30**, 102, 109 (1878). — ANSCHÜTZ, Ber. **25**, 3511 (1892).

[10] BISCHOFF u. WALDEN, Ber. **26**, 262 (1893). — ANSCHÜTZ, ebenda, 560.

[11] WURTZ, Ann. ch. [3] **69**, 342 (1863). — HEINTZ, Jb. **1859**, 363; **1861**, 440. Ann. **128**, 129 (1863); **130**, 257 (1864); **138**, 40 (1865); **144**, 91, 95 (1867); **147**, 188 (1868). — MOHS, Ztschr. Chem. **1866**, 497. — SCHREIBER, J. pr. [2] **13**, 436 (1876). — ANSCHÜTZ u. BIERNAUX, Ann. **273**, 64 (1892).

Glykolsäure in demselben Verhältniss wie Aether zu Alkohol steht. Sie wird direct als Hauptprodukt aus Chloressigsäure neben Glykolsäure (vgl. S. 746) durch Kochen mit Kalkmilch (oder Baryt, Strontian, Lithion, dagegen nicht mit Kali, Natron, Zinkoxyd, Thonerde) gewonnen:

$$2CH_2Cl \cdot CO_2H + H_2O = O(CH_2 \cdot CO_2H)_2 + 2HCl$$

und bildet sich ferner durch Oxydation des Diäthylenalkohols $O(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ (vgl. S. 567). Sie ist eine starke zweibasische Säure, krystallisirt in rhombischen Prismen, schmilzt bei 148°, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird erst durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120—140° gespalten — und zwar in Monochloressigsäure und Glykolsäure. Durch Erhitzen mit Acetylchlorid oder durch Destillation unter vermindertem Druck liefert sie das Diglykolsäureanhydrid[1]

$C_4H_4O_4 = O\langle{}^{CH_2-CO}_{CH_2-CO}\rangle O$, welches aus Chloroform in langen Spiessen krystallisirt, bei 97° schmilzt, unter 12 mm Druck bei 120° siedet und durch Wasser leicht in Diglykolsäure verwandelt wird.

Aether- und esterartige Derivate der Glykolsäure.

Glykolsäureäthylester[2] $CH_2(OH) \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ — am bequemsten wohl aus Polyglykolid durch Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 200° erhältlich — siedet bei 160° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·108.

Alkylglykolsäuren[3] $CH_2(O \cdot R) \cdot CO_2H$ werden aus Chloressigsäure, Alkylglykolsäureester $CH_2(OR) \cdot CO_2R$ aus Chloressigsäureestern durch Einwirkung von Natriumalkoholaten gewonnen. Aethylglykolsäure[2,3,4] $CH_2(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ ist eine bei 206—207° siedende, Aethylglykolsäureester $CH_2(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ eine bei 152° siedende Flüssigkeit (spec. Gew. bei 0°: 1·000).

Acylglykolsäureester[5] $CH_2(O \cdot CO \cdot R) \cdot CO_2R$ werden durch Umsetzung von Natriumsalzen der Fettsäuren mit Chloressigestern gewonnen, z. B.:

$$CH_3 \cdot CO \cdot ONa + CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = NaCl + CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 .$$

Acetylglykolsäureester $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist eine bei 175—177° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·099 bei 13°.

Bezüglich der Verseifbarkeit dieser Glykolsäurederivate besteht natürlich eine grosse Verschiedenheit, je nachdem es gilt, eine ätherartige oder esterartige Sauerstoffbindung zu lösen. Glykolsäureäthylester und Acetylglykolsäureester werden leicht verseift, Aethylglykolsäure wird schwer gespalten, Aethylglykolsäureester wird leicht zur Hälfte verseift etc.

Ueber Dichlorglykolsäureester vgl. S. 648.

---

[1] Anschütz, Ann. **259**, 187 (1890).

[2] Heintz, Jb. **1861**, 446. Ann. **123**, 326 (1862); **129**, 39 (1863). — Norton u. Tscherniak, Bull. **30**, 108, 109 (1878). — Schreiner, Ann. **197**, 5 (1879).

[3] Heintz, Jb. **1859**, 360; **1860**, 314.

[4] Geuther u. Wackenroder, Ztschr. Chem. **1867**, 708. — Henry, Ber. **2**, 276 (1869); **4**, 706 (1871). — Geuther u. Brockhoff, J. pr. [2] **7**, 115 (1873). — Fölsing, Ber. **17**, 486, 669 (1884). — Curtius, J. pr. [2] **38**, 425 (1888).

[5] Heintz, Ann. **123**, 328 (1862). — Gal, Ann. **142**, 370 (1867). — Senff, Ann. **208**, 270 (1881). — Curtius, Ber. **17**, 1674 (1884). J. pr. [2] **38**, 426 (1888).

Schwefelderivate der Glykolsäure (Bildung und Charakter vgl. S. 745).

Thioglykolsäure[1] $CH_2(SH)\cdot CO_2H$ ist ein mit Wasser, Alkohol und Aether mischbares Oel, das beim Erhitzen zersetzt wird. Sie zeigt ein sehr charakteristisches Verhalten gegen Eisenchlorid; versetzt man ihre verdünnte wässrige Lösung mit einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung und macht darauf mit einigen Tropfen Ammoniak alkalisch, so erhält man eine intensiv roth gefärbte Flüssigkeit; nach einigem Stehen verblasst die Färbung, kehrt aber wieder, wenn man die Probe mit Luft schüttelt. — Dithioglykolsäure[2] $CO_2H\cdot CH_2\cdot S\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 100°, ist in Wasser sehr leicht löslich, giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction und wird von Zink und Schwefelsäure leicht zu Thioglykolsäure reducirt. — Thiodiglykolsäure[3,5] $CO_2H\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bildet farblose, dünne rhombische Tafeln, schmilzt bei 129°, löst sich in 2·37 Th. Wasser von 18° und giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction. — Ein den Sulfinverbindungen entsprechendes Thioderivat der Glykolsäure ist die Dimethylthetindicarbonsäure[4] $\begin{matrix} CO_2H\cdot CH_2 \\ CO_2H\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\!\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ O \end{matrix}$, welche durch Addition von Chloressigsäure an Thiodiglykolsäure gewonnen werden kann und farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 157—158° bildet.

Sulfondiessigsäure[5] $CO_2H\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 182°, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether etwas weniger leicht löslich und liefert beim Erhitzen mit Barytwasser auf 130—140° oder beim Erhitzen für sich gegen 200° Dimethylsulfon. — Aethylsulfonessigsäure[6] $C_2H_5\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ bildet einen farblosen Syrup, der zwischen 180° und 190° in Kohlensäure und Methyläthylsulfon zerfällt; in wässriger Lösung mit Brom versetzt, liefert sie unter Kohlensäureentwickelung ein Dibromderivat des Methyläthylsulfons; von Zink und Salzsäure wird sie schnell unter Bildung von Aethylmercaptan reducirt.

Sulfoessigsäure[7] $CH_2(SO_3H)\cdot CO_2H$ (vgl. S. 577 und 745—746) krystallisirt aus Wasser in zerfliesslichen wasserhaltigen Krystallen, die bei etwa 75° schmelzen, verliert bei etwa 160° Wasser, indem sie sich stark färbt, und entwickelt bei 230° Kohlensäure, indem gleichzeitig Essigsäure überdestillirt; das Calciumsalz $C_2H_2SO_5Ca$ enthält, bei 240° getrocknet, noch 1 Mol. Wasser.

Von Interesse ist es, die Glykolsäure, ihre Aethersäuren und Schwefelderivate

[1] Carius, Ann. **124**, 46 (1862). — Heintz, Ann. **136**, 241 (1865). — Wislicenus, Ann. **146**, 145 (1868). — Siemens, Ber. **6**, 659 (1873). — Claesson, Ann. **187**, 113 (1877). — Böttinger, Ann. **198**, 215 (1879). — Andreasch, Ber. **12**, 1385, 1390 (1879). — C. Liebermann u. Lange, Ann. **207**, 124 (1881). Ber. **14**, 1265 (1881). — Ginsburg u. Bondzynski, Ber. **19**, 115 (1886). — Bongartz, Ber. **19**, 1931 (1886); **21**, 478 (1888).

[2] Claesson, Ber. **14**, 409 (1879). — Ginsburg u. Bondzynski, Ber. **19**, 114 (1886).

[3] Schultze, Ztschr. Chem. **1865**, 73; **1866**, 181. — Heintz, Ann. **136**, 244 (1865). — Wislicenus, Ann. **146**, 153 (1868). — Schreiber, J. pr. [2] **13**, 472 (1876). — Andreasch, Ber. **12**, 1390 (1879). — Levi, Ber. **24c**, 9 (1891). — Anschütz u. Biernaux, Ann. **273**, 68 (1892).

[4] Delisle, Ber. **25**, 2450 (1892). [5] Lovén, Ber. **17**, 2817 (1884).

[6] Claesson, Jb. **1875**, 514. J. pr. [2] **15**, 223 (1877). — R. u. W. Otto, Ber. **21**, 992 (1888).

[7] Melsens, Ann. **52**, 276 (1844). — Carius, Ann. **124**, 52 (1862). — Collmann, Ann. **148**, 109 (1868). — Siemens, Ber. **6**, 659 (1873). — Andreasch, Ber. **13**, 1426 (1880). — Carl, Ber. **14**, 64 (1881). — Franchimont, Jb. **1881**, 859. Rec. trav. chim. **7**, 25 (1888). — Manzelius, Ber. **21**, 1550 (1888).

unter einander und mit der Essigsäure in Bezug auf ihre Stärke zu vergleichen; es sind die folgenden Dissociationsconstanten[1] K (vgl. S. 640) gefunden:

Essigsäure:	0·0018.
Glykolsäure:	0·0152.
Methylglykolsäure:	0·0335.
Aethylglykolsäure:	0·0234.
Diglykolsäure:	0·11.
Thioglykolsäure:	0·0225.
Thiodiglykolsäure:	0·048.
Dithioglykolsäure:	0·065.

Sehr auffallend erscheint, dass die Diglykolsäure etwa siebenmal so stark ist wie die Glykolsäure, während Thiodiglykolsäure nur etwa den doppelten Werth der Thioglykolsäure erreicht und an Stärke hinter der Diglykolsäure zurückbleibt.

α-Oxypropionsäure $C_3H_6O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ wird gewöhnlich als Gährungsmilchsäure, Aethylidenmilchsäure oder auch als **Milchsäure** schlechtweg bezeichnet. Sie wurde 1780 von Scheele in der sauren Milch entdeckt. Ihr wichtigster Bildungsprocess ist die sogenannte „Milchsäuregährung"[2], welche Zuckerarten — Milchzucker, Rohrzucker, Traubenzucker — leicht bei einer Temperatur von 30—40° in Gegenwart von faulenden Eiweissstoffen oder besser in Gegenwart des rein gezüchteten Milchsäurefermentes und geeigneter Nährstoffe erleiden (vgl. S. 174). Das Ferment, das diese Gährung bewirkt, ist gegen freie Säure sehr empfindlich; das durch die Gährung erzeugte Produkt hemmt daher die Lebensthätigkeit der Gährungserreger. Von diesem Umstand zieht man in den Kunsthefemaischen (vgl. S. 174) der Spiritusbrennereien Nutzen; man führt hier zunächst absichtlich für kurze Zeit eine Milchsäuregährung herbei, um in der gebildeten Milchsäure ein Gift für die Spaltpilze zu erzeugen; bei der darauf eingeleiteten alkoholischen Gährung können sich dann die Hefepilze, die gegen die geringe Menge freier Säure unempfindlich sind, ungestört von Spaltpilzen entwickeln, und man erhält nun eine Hefecultur, welche zur Hervorrufung einer möglichst reinen alkoholischen Gährung geeignet ist und demnach zur Aussaat für die Branntweinmaische benutzt werden kann. Will man aber die Milchsäuregährung zur Darstellung der Milchsäure[3] benutzen, sie also möglichst lange in Gang erhalten, so muss man natürlich das Gährungsgemisch neutral erhalten; es geschieht dies, indem man von vornherein zur Sättigung der entstehenden Säure eine genügende Menge Calciumcarbonat oder Zinkcarbonat zusetzt. Bei zu lange dauernder Gährung erliegen die zunächst entstandenen milchsauren Salze wieder ihrerseits einer Umwandlung durch Gährung; es bilden sich Fettsäuren (vgl. S. 753 und „Buttersäuregährung" S. 326).

---

[1] Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. 3, 182 ff. (1889).

[2] Vgl. A. Mayer, Jahrbuch d. Chemie v. Richard Meyer **1891**, 368.

[3] Vgl. Bensch, Ann. 61, 174 (1847). — Lautemann, Ann. 113, 242 (1859). — Harz, Jb. **1871**, 560.

Aus Zuckerarten (namentlich reichlich aus Invertzucker) erhält man Milchsäure ferner durch Erwärmen mit Alkalien[1] (Milchsäure findet sich daher auch in der Melasse); diese Bildung kann vortheilhaft zur Darstellung der Milchsäure im Laboratorium dienen.

500 g Rohrzucker werden mit 250 g Wasser und 10 ccm Schwefelsäure (aus 3 Th. conc. H_2SO_4 und 4 Th. Wasser gemischt) 3 St. behufs Invertirung auf 50° erhitzt. Zu der erhaltenen Invertzuckerlösung giebt man unter Abkühlung und häufigem Umschwenken 400 ccm Natronlauge (aus 1 Th. Aetznatron und 1 Th. Wasser) in Portionen von je 50 ccm. Man erwärmt darauf auf 60—70°, bis eine Probe im kochenden Wasserbade Fehling'sche Lösung ohne Abscheidung von Kupferoxydul nur mehr grün färbt, kühlt nun wieder ab und lässt die zur Neutralisation des vorher verwendeten Aetznatrons erforderliche Menge Schwefelsäure von der oben angegebenen Verdünnung zufliessen (Schwefelsäure und Natronlauge müssen vorher durch Titration auf einander eingestellt sein). Durch Abkühlen, Einwerfen eines Glaubersalzkrystalls und Schütteln bewirkt man möglichst rasche Abscheidung des Natriumsulfats, lässt 12—24 St. stehen, giebt dann unter Umschütteln Alkohol von 93% zu, bis auf weiteren Zusatz keine Abscheidung mehr erfolgt und saugt nun vom Glaubersalz ab. Wenn man jetzt die Hälfte der alkoholischen Lösung im Wasserbade mit Zinkcarbonat neutralisirt, kochend heiss filtrirt und mit der anderen Hälfte vereinigt, so erhält man eine reichliche Krystallisation von milchsaurem Zink.

Für die technische Darstellung[2] dürfte indess das Gährungsverfahren unter Anwendung von Traubenzucker bezw. Stärke rationeller sein. Milchsäure findet einstweilen nur in der Pharmacie praktische Verwendung; doch denkt man daran, im Brennereigewerbe zur Hefezüchtung fertige Milchsäure zu verwenden, anstatt die Milchsäure erst in den Hefemaischen enstehen zu lassen (vgl. S. 750).

Die Gährungsmilchsäure ist unzweifelhaft als α-Oxypropionsäure anzusprechen, da sie durch Kochen von α-Chlorpropionsäure[3] mit Alkalien, durch Oxydation von Propylenglykol (S. 568)[4], aus Acetaldehyd[5] durch Anlagerung von Blausäure und Verseifung des Cyanhydrins erhalten wird. Sie findet sich im Opium[6].

Als Säurehydrat lässt sich die Milchsäure wegen ihrer Neigung zur Wasserabspaltung in ganz reinem Zustand nicht gewinnen; selbst beim Verdunsten ihrer concentrirten Lösung über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur findet theilweise Anhydridbildung statt. In möglichst concentrirtem Zustand stellt sie einen Syrup vom spec. Gew.[7] 1·248 bei 15° dar, der mit Wasser und Alkohol mischbar ist; als Syrup vom spec.

---

[1] Hoppe-Seyler, Ber. **4**, 346 (1871). — Kiliani, Ber. **15**, 136. 699 (1882). — Beithien, Parkus u. Tollens, Ann. **255**, 222. 228 (1889). — Nencki u. Sieber, J. pr. [2] **24**, 498 (1881).

[2] Jacquemin, Bull. [3] **5**, 294 (1891). — Larrieu, Cöthener Chem. Ztg. **15**, 367 (1891).

[3] Friedel u. Machuca, Ann. **120**, 285 (1861). — Buff, Ann. **140**, 156 (1866). — Thomson, Ann. **200**, 79 (1880).

[4] Wurtz, Ann. **105**, 206 (1858); **107**, 192 (1858).

[5] Wislicenus, Ann. **128**, 11 (1863).

[6] Smith Jb. **1863**, 633. — Buchanan, Ber. **3**, 182 (1870).

[7] Mendelejew, Jb. **1860**, 7.

Gew. 1·21—1·22 (entsprechend einem Gehalt von etwa 80 % Säurehydrat) ist sie officinell.

Unter den Salzen[1] der gewöhnlichen Milchsäure (Lactaten) ist besonders charakteristisch das Zinksalz $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, welches sich in Krystallkrusten abscheidet, die aus kleinen rhombischen Prismen bestehen, und bei 100° sein Krystallwasser verliert; das wasserfreie Salz löst sich in etwa 50 Th. Wasser von 10°, in 6 Th. kochendem Wasser; in Alkohol ist es fast unlöslich.

Die synthetisch gewonnene Milchsäure, die gewöhnliche Gährungsmilchsäure und die Opiummilchsäure sind optisch inactiv; da das Milchsäuremolecül ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, so hat man die Milchsäure dieser Herkunft mithin als die durch Vereinigung von Rechts- und Linksmilchsäure entstehende inactive Modification aufzufassen.

Eine **optisch active Milchsäure** ist zuerst als Naturprodukt aufgefunden und besonders von Wislicenus ausführlich untersucht; sie ist von Liebig in der Fleischflüssigkeit entdeckt, findet sich im Blut, wird am besten aus Fleischextract dargestellt und entsteht auch unter besonderen Bedingungen aus Zuckerarten neben gewöhnlicher Milchsäure durch Gährung, z. B. wenn letztere durch ein aus der todten Magenschleimhaut des Schweines sich erzeugendes geformtes Ferment bewirkt wird. Sie wird von der gewöhnlichen Milchsäure als Fleischmilchsäure, Paramilchsäure oder besser als **Rechtsmilchsäure**[2] unterschieden, ist derselben in den äusseren Eigenschaften ausserordentlich ähnlich, zeigt bei Umsetzungen ganz dasselbe Verhalten und besitzt daher jedenfalls die gleiche Structur. Aber sie dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts und giebt optisch active Salze und Ester. Im Vacuum über Schwefelsäure liefert sie Anhydride, welche im Gegensatz zum Säurehydrat stark nach links drehen; bei längerem Erhitzen auf 130—150° aber geht sie in die optisch inactiven Anhydride der gewöhnlichen Milchsäure über. Die Salze der Rechtsmilchsäure unterscheiden sich von den gewöhnlichen Lactaten meist durch den Wassergehalt und grössere Löslichkeit; sie sind linksdrehend. Das Zinksalz enthält 2 Mol. Krystallwasser und löst sich in etwa 17·5 Th. Wasser von 14—15° (auf wasserhaltiges Salz berechnet).

Die zweite optisch active Milchsäuremodification, die **Linksmilchsäure**, ist zuerst von Schardinger[3] aus Rohrzucker durch Vergährung

[1] Vgl. Engelhardt u. Maddrell, Ann. **63**, 88 (1847). — Brüning, Ann. **104**, 192 (1857). — H. Meyer, Ber. **19**, 2454 (1886). — Kachler, Monatsh. **12**, 348 (1891).

[2] Liebig, Ann. **62**, 326 (1847). — Engelhardt, Ann. **65**, 359 (1848). — Strecker, Ann. **105**, 313 (1858); **123**, 354 (1862). — Dossios, Ztschr. Chem. **1866**, 449. — Schultzen, Ztschr. Chem. **1867**, 138. — Wislicenus, Ann. **167**, 302 (1873). — Maly, Ber. **7**, 1567 (1874). — Berlinerblau, Jb. **1887**, 2329. — Klimenko, Ber. **22**, 3182 (1889). — Nencki u. Sieber, Monatsh. **10**, 532 (1889). — Irisawa, Ztschr. f. physiol. Chem. **17**, 340 (1892).

[3] Monatsh. **11**, 545 (1890).

mittelst des Bacillus acidi laevolactici — eines Spaltpilzes, der in einem Brunnenwasser bestimmter Provenienz aufgefunden wurde, — erhalten worden. Sie dreht als Säurehydrat nach links, bildet aber Anhydride und Salze, welche nach rechts drehen. Ihr Zinksalz zeigt den gleichen Krystallwassergehalt und die gleiche Löslichkeit wie das rechtsmilchsaure Zink.

Die beiden optisch activen Modificationen können nun auch durch Spaltung aus der gewöhnlichen inactiven Milchsäure hergestellt werden[1]; die Spaltung ist PURDIE und WALKER durch fractionirte Krystallisation des Strychninsalzes gelungen (Näheres über derartige Methoden vgl. bei Traubensäure, S. 809); das Strychninsalz der Linksmilchsäure ist schwerer löslich als dasjenige der Rechtsmilchsäure.

Wenn man die Zinksalze der beiden activen Säuren zu gleichen Mengen in Wasser löst, die Lösungen mit einander mischt und krystallisiren lässt, so schiesst das schwerer lösliche Zinksalz der gewöhnlichen Milchsäure mit 3 Mol. Krystallwasser an.

Die Forderungen der stereochemischen Theorie finden sich mithin durch die Beziehungen der drei Milchsäuremodificationen zu einander in vollkommenster Weise bestätigt.

Unter den Umsetzungen der Milchsäure ist die Spaltung in Acetaldehyd und Ameisensäure zu erwähnen, welche sie beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure erleidet (vgl. S. 404):

$$CH_3\cdot CH\begin{matrix}\diagup O-H \\ \diagdown CO\cdot OH\end{matrix} = CH_3\cdot CHO + H\cdot CO\cdot OH;$$

eine analoge Spaltung ist bei vielen α-Oxysäuren beobachtet (ein anormales Verhalten vgl. S. 757 bei Tert.-Butyloxyessigsäure); sie ist gewissermassen die Umkehrung der Synthese von Oxysäuren mittelst der Cyanhydrine (S. 740—741). — Durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat kann man aus Milchsäure Brenztraubensäure $CH_3\cdot CO\cdot CO_2H$ gewinnen[2]. — Milchsaurer Kalk wird durch Spaltpilze in Gährung[3] versetzt unter Bildung flüchtiger Fettsäuren; man erhält dabei mit gewissen Fermenten als Hauptprodukt Buttersäure (vgl. S. 326), mit anderen als Hauptprodukt Propionsäure und normale Valeriansäure.

Anhydride der Milchsäure. Milchsäureanhydrid[4] $C_6H_{10}O_5$ ($= 2C_3H_6O_3 - H_2O$) entsteht aus Milchsäure beim Erhitzen auf 130—140°, in einer trockenen Atmosphäre schon bei gewöhnlicher Temperatur; es bildet eine blassgelbe, leicht schmelzbare, in

[1] LEWKOWITSCH, Ber. **16**, 2720 (1883). — LINOSSIER, Bull. [3] **6**, 10 (1891). — PURDIE u. WALKER, Journ. Soc. **61**, 754 (1892).

[2] BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. **17**, 840 (1884). — ARISTOW u. DEMJANOW, Ber. **20c**, 697 (1887).

[3] PASTEUR, Jb. **1862**, 477. — STRECKER, Ann. **92**, 80 (1854). — FITZ, Ber. **11**, 1698 (1878); **12**, 479 (1879); **13**, 1309 (1880); **17**, 1188 (1884).

[4] PELOUZE, Ann. **53**, 114 (1845). — ENGELHARDT, Ann. **70**, 242 (1849) — WISLICENUS, Ann. **133**, 257 (1865); **164**, 181 (1872). — VON DER BRÜGGEN, Ztschr. Chem. **1869**, 338.

Wasser kaum lösliche, amorphe Masse und wird durch längeres Sieden mit Wasser, sofort durch Einwirkung von Basen wieder in Milchsäurehydrat übergeführt. Seine Constitution entspricht wahrscheinlich der Formel:

$$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO-O-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot CO_2H\;,$$

da es auch durch Umsetzung von milchsaurem Kalium mit α-Brompropionsäure gewonnen werden kann und, in ätherischer Lösung mit trockenem Ammoniak behandelt, in Lactamid und Ammoniumlactat zerfällt:

$$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO-O-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot CO_2H + 2NH_3 =$$

$$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH_2 + OH\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot CO_2(NH_4)$$

— Lactid[1] $C_6H_8O_4$ ($= 2C_3H_6O_3 - 2H_2O$) wird am besten erhalten, wenn man anhaltend trockene Luft durch auf 150° erhitzte Milchsäure leitet oder das Natriumsalz der α-Brompropionsäure im Vacuum destillirt. Es krystallisirt in farblosen Tafeln, schmilzt bei 125°, siedet unzersetzt bei 255°, ist in kaltem Wasser kaum, in kaltem Alkohol schwer löslich und wird durch Erhitzen mit Wasser in Milchsäure zurückverwandelt. Die Dampfdichte wie auch die durch das Lactid hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung beweist die obige Molecularformel; man hat ihm die Structurformel des Esteranhydrids:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH-O-CO \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; CO-O-CH\cdot CH_3 \end{array}$$

beizulegen, da es durch Einwirkung von trockenem Ammoniak leicht in Lactamid zerfällt. Wäre es ein Aetheranhydrid

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH-O-CH\cdot CH_3 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; CO-O-CO \end{array},$$

so würde die Aetherbindung $>CH-O-CH<$ kaum so leicht gelöst werden. — Dilactylsäure[2,3] $O(CH(CH_3)\cdot CO_2H)_2$ (isomer mit Milchsäureanhydrid) entsteht als Calciumsalz bei allmählichem Erhitzen von milchsaurem Calcium auf 180°; die freie Säure krystallisirt aus Wasser, worin sie leicht löslich ist, in grossen Prismen vom Schmelzpunkt 105—107°.

Aether- und esterartige Milchsäurederivate. Milchsäureäthylester[3,4] $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ wird durch Erhitzen von Milchsäure mit absolutem Alkohol auf 160° gewonnen, siedet bei 155°, besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·055 und wird durch Wasser sofort zersetzt. — Milchsäureäthylidenester[5] $\begin{array}{l} CH_3\cdot CH-O \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CO-O \end{array}\!\!>CH\cdot CH_3$

[1] Gay-Lussac u. Pelouze, Ann. **7**, 43 (1833). — Pelouze, **53**, 116 (1845). — Engelhardt, Ann. **70**, 245 (1849). — Wislicenus, Ann. **167**, 318 (1873). — Henry, Ber. **7**, 753 (1874). — Anschütz, Ber. **25**, 3511 (1892). — Bischoff u. Walden, Ber. **26**, 263 (1893).

[2] Tanatar u. Tschelebijew, Ber. **23c**, 325 (1890).

[3] Vgl. auch Wurtz u. Friedel, Ann. ch. [3] **63**, 101 (1861). — von der Brüggen, Ann. **148**, 224 (1868).

[4] Wislicenus, Ann. **125**, 57 (1863). — Schreiner, Ann. **197**, 12 (1879).

[5] Leipen, Monatsh. **9**, 45 (1888).

— die Stammsubstanz des Chloralids (vgl. S. 866) — wird durch Erhitzen von Milchsäure mit Aldehyd auf 160° erhalten, ist eine bei 151—151·5° siedende Flüssigkeit und wird von kaltem Wasser langsam, von heissem Wasser rasch in Milchsäure und Aldehyd gespalten. — Acetylmilchsäure[1] $CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ bildet feine Nadeln vom Schmelzpunkt 166—167°; ihr Zinksalz (amorph, gummiartig, in Alkohol leicht löslich) bildet sich in geringer Menge beim Kochen der Lösung von milchsaurem Zink und essigsaurem Zink; man findet dasselbe, da in den Muskeln neben Milchsäure auch geringe Mengen von Essigsäure vorhanden sind, und grössere Mengen bei beginnender Fäulniss entstehen, bei der Darstellung von Paramilchsäure aus Fleisch (vgl. S. 752) in der Mutterlauge des paramilchsauren Zinks; es wurde früher irrthümlich für das Salz einer besonderen Milchsäuremodification gehalten.

Chlorderivate der Milchsäure. β-Chlormilchsäure[2] $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (α-Oxy-β-Chlorpropionsäure) entsteht aus Monochloraldehyd durch Anlagerung von Cyanwasserstoff und Verseifung, aus α-Monochlorhydrin und Epichlorhydrin durch Oxydation mit Salpetersäure. Sie bildet glänzende Prismen, schmilzt bei 78° und liefert, mit alkoholischen Alkalien behandelt, Glycidsäure $CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$ (mit O-Brücke zwischen CH_2 und CH) (vgl. S. 775), bei der Umsetzung mit Silberoxyd Glycerinsäure. — Trichlormilchsäure[3] $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (α-Oxy-β_3-Trichlorpropionsäure) ist infolge ihrer Entstehung aus Chloral durch Anlagerung von Cyanwasserstoff und darauffolgende Verseifung sehr leicht zugänglich. Sie bildet bei 115—118° schmelzende Prismen; K = 0·465; beim Erwärmen ihres Natriumsalzes in wässriger Lösung tritt Zerfall in Chlornatrium, Kohlensäure und Dichloraldehyd ein; durch Alkalien wird sie in Ameisensäure und Chloral (bezw. Chloroform) gespalten. Ihr Aethylester $C_3Cl_3H_2O_3 \cdot C_2H_5$ (Schmelzpunkt 66—67°, Siedepunkt 233—237°) besitzt schwach saure Eigenschaften, löst sich in verdünnten Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder ausgefällt, liefert beim Erwärmen mit Natronlauge Tartronsäure $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (vgl. S. 791), bei der Reduction mit Zink und Salzsäure als Hauptprodukt β-Chlorakrylsäureester (vgl. S. 731). Ueber Chloralid vgl. S. 866.

Die **Homologen der Glykolsäure und Aethylidenmilchsäure**[4] können in zwei Gruppen eingetheilt werden, je nachdem die alkoholische Hydroxylgruppe ähnlich wie in den secundären oder ähnlich wie in den tertiären Alkoholen gebunden ist:

$$\overset{\text{I}}{R \cdot CH(OH) \cdot CO_2H} \quad \text{und} \quad \overset{\text{II}}{{}^{R}_{R_I}\!\!>C(OH) \cdot CO_2H}.$$

Verbindungen beider Gruppen können aus α-bromirten Säuren durch Auswechselung von Brom gegen Hydroxyl erhalten werden. Säuren der ersten Gruppe entstehen aus Aldehyden, solche der zweiten Gruppe aus

[1] Siegfried, Ber. **22**, 2711 (1889). — Vgl. auch Wislicenus, Ann. **125**, 58 (1863).

[2] Glinsky, Ztschr. Chem. **1870**, 515. — v. Richter, J. pr. [2] **20**, 193 (1879). — Melikow, Ber. **13**, 271 (1880). — Frank, Ann. **206**, 344 (1880). — Reisse, Ann. **257**, 336 (1890).

[3] Pinner u. Bischoff, Ann. **179**, 79 (1875). — Pinner, Ber. **17**, 1997 (1884); **18**, 753 (1885). — Wallach, Ann. **193**, 8 (1878). — Claisen u. Antweiler, Ber. **13**, 1940 Anm. (1880). — Anschütz u. Haslam, Ann. **253**, 132 (1889). — Reisse, Ann. **257**, 331 (1890). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 194 (1889). — E. Richter, Ber. **24**, 3676 (1891).

[4] Vgl. Frankland u. Duppa, Ann. **142**, 1 (1867).

Ketonen durch die Cyanhydrinreaction (vgl. S. 740—741). — Für die Synthese von Säuren der zweiten Gruppe ist ferner früher vielfach eine von FRANKLAND entdeckte Reaction[1] benutzt worden, die in der Einwirkung von Zinkalkylen auf Oxalsäureester besteht und ganz ähnlich der Bildung von Alkoholen durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Aldehyde, Ameisensäureester oder Säurechloride (vgl. S. 145—146) verläuft:

$$\begin{array}{l} C\begin{cases} O\cdot CH_3 \\ O \end{cases} \\ CO\cdot O\cdot CH_3 \end{array} + Zn(CH_3)_2 = \begin{array}{l} C\begin{cases} O\cdot CH_3 \\ CH_3 \\ O\cdot Zn\cdot CH_3 \end{cases} \\ CO\cdot O\cdot CH_3 \end{array},$$

$$\begin{array}{l} C\begin{cases} O\cdot CH_3 \\ CH_3 \\ O\cdot Zn\cdot CH_3 \end{cases} \\ CO\cdot O\cdot CH_3 \end{array} + Zn(CH_3)_2 = \begin{array}{l} C\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ O\cdot Zn\cdot CH_3 \end{cases} \\ CO\cdot O\cdot CH_3 \end{array} + Zn\begin{cases} O\cdot CH_3 \\ CH_3 \end{cases},$$

$$\begin{array}{l} C\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ O\cdot Zn\cdot CH_3 \end{cases} \\ CO\cdot O\cdot CH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ OH \end{cases} \\ CO\cdot O\cdot CH_3 \end{array} + ZnO + CH_4.$$

Durch passende Modificirung kann man diese Reaction auch so leiten, dass der Ersatz des Sauerstoffatoms durch zwei verschiedene Alkylreste gelingt. Die nach dieser Reaction gebildeten Säuren wurden früher häufig mit Namen belegt, die an ihre Entstehung erinnerten, z. B. Dimethoxalsäure für $(CH_3)_2C(OH)\cdot CO_2H$, Methyläthyloxalsäure für $(CH_3)(C_2H_5)C(OH)\cdot CO_2H$. Rationeller ist es, in den Namen die Beziehungen zur hydroxylfreien Säure mit ebensoviel Kohlenstoffatomen oder zur Essigsäure zu betonen, also die Säure $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot CO_2H$ entweder α-Oxyisobuttersäure oder Dimethyloxyessigsäure zu nennen.

Wie für die Milchsäure selbst, so werden auch für ihre Homologen häufig die Zinksalze zur Reinigung und Charakterisirung benutzt. Die niederen und mittleren Glieder der Milchsäurereihe sind in Wasser leicht löslich. Die Säuren mit einer secundären Alkoholgruppe zeigen analog der Glykolsäure und Milchsäure grosse Neigung, sich beim Erhitzen oder beim Verweilen im Exsiccator zu anhydrisiren; im Gegensatz dazu vertragen die Säuren mit tertiär gebundener Hydroxylgruppe im Allgemeinen höhere Temperaturen, ohne Wasserabspaltung zu erleiden (vgl. unten die beiden isomeren α-Oxybuttersäuren).

α-Oxybuttersäuren $C_4H_8O_3$. Normale α-Oxybuttersäure[2] $C_2H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (Aethyloxyessigsäure) schmilzt bei 42—44°, geht beim Destilliren (bei etwa 225°) theilweise in ein Anhydrid über und liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch

[1] Näheres vgl. in ELBS, Synthet. Darstellungsmethoden I, 27 (Leipzig 1889).

[2] NAUMANN, Ann. **119**, 115 (1861). — FRIEDEL u. MACHUCA, Ann. **120**, 279 (1861). — MARKOWNIKOW, Ann. **153**, 242 (1869); **176**, 311 (1875). — SCHREINER, Ann. **197**, 14 (1879). — THOMSON, Ann. **200**, 83 (1880). — GUTHZEIT, Ann. **209**, 234 (1881). — GUSTAVSON u. DEMJANOW, Ber. **20c**, 698 (1887). — HENRY, Ber. **24c**, 75 (1891). — BISCHOFF u. WALDEN, Ber. **26**, 264 (1893).

Essigsäure und Propionsäure; ihr Anhydrid $C_8H_{12}O_4$ wird leicht durch Destillation des Natriumsalzes der α-Brombuttersäure erhalten, schmilzt bei + 21—22° und siedet bei 257—258°. — α-Oxyisobuttersäure[1] $(CH_3)_2C(OH)\cdot CO_2H$ (Dimethyloxyessigsäure, Dimethyloxalsäure, Acetonsäure) schmilzt bei 78—79°, sublimirt schon bei etwa 50°, siedet bei 212° fast unzersetzt, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Aceton neben Kohlensäure und Essigsäure.

α-Oxyvaleriansäuren $C_5H_{10}O_3$. Normale α-Oxyvaleriansäure[2] $C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (Propyloxyessigsäure) schmilzt bei 31°, sublimirt gegen 70° und anhydrisirt sich allmählich im Exsiccator über Schwefelsäure. — α-Oxyisovaleriansäure[3] $(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (Isopropyloxyessigsäure) schmilzt bei 82° und liefert durch längeres Erhitzen auf 200° ein zwischen 220° und 240° siedendes, krystallisirbares, bei 136° schmelzendes Anhydrid. — Aethylmethyloxyessigsäure[4] $(C_2H_5)(CH_3)C(OH)\cdot CO_2H$ schmilzt bei 66° und sublimirt reichlich schon bei 90°.

α-Oxycapronsäuren $C_6H_{12}O_3$. Normale α-Oxycapronsäure[5] $C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (Butyloxyessigsäure) vom Schmelzpunkt 60—62° ist aus α-Bromcapronsäure erhalten worden. — Isobutyloxyessigsäure[6] $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ schmilzt bei 54° und anhydrisirt sich beim Erhitzen. — Tert.-Butyloxyessigsäure[7] $(CH_3)_3C\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ schmilzt bei 87—88°; sie erleidet bei der Behandlung mit Schwefelsäure eine eigenthümliche Umlagerung; statt des durch Ameisensäureabspaltung (vgl. S. 753) zu erwartenden Trimethylacetaldehyds $(CH_3)_3C\cdot CHO$ bildet sich vielmehr das isomere Methyl-isopropylketon $(CH_3)_2CH\cdot CO\cdot CH_3$. — Diäthyloxyessigsäure[8] $(C_2H_5)_2C(OH)\cdot CO_2H$ (Diäthoxalsäure) schmilzt bei 74·5° und liefert beim Erhitzen mit starker Salzsäure theils durch Abspaltung von Ameisensäure Propion, theils durch Abspaltung von Wasser Aethylcrotonsäure. — Eine

---

[1] WURTZ, Ann. **107**, 197 (1858). — STAEDELER, Ann. **111**, 320 (1859). — FRANKLAND u. DUPPA, Ann. **133**, 80 (1865); **136**, 12 (1865). — MARKOWNIKOW, Ann. **146**, 339 (1867); **153**, 228 (1869). — WISLICENUS u. URECH, Ann. **164**, 255 (1872). — FITTIG u. PAUL, Ann. **183**, 54 (1877). — FITTIG u. ENGELHORN, Ann. **200**, 68 (1879). — THOMSON, Ann. **200**, 86 (1880). — R. MEYER, Ann. **219**, 240 (1883). — WILLGERODT, Ber. **15**, 2307 (1882); **20**, 2445 (1887). — PINNER, Ber. **17**, 2009 (1884). — GORBOW u. KESSLER, Ber. **20c**, 778 (1887). — OSTWALD, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 195 (1889). — MELIKOW, Ber. **17c**, 421 (1884); Ann. **234**, 210 (1886). — MELIKOW u. PETRENKO-KRISCHENKO, Ber. **22c**, 759 (1889). — LEVY u. CHURCHOD, Ann. **252**, 340 (1889); **254**, 108 (1889).

[2] MENOZZI, Ber. **17c**, 251 (1884). — JUSLIN, Ber. **17**, 2504 (1884).

[3] CLARK u. FITTIG, Ann. **139**, 206 (1866). — SCHLEBUSCH, Ann. **141**, 322 (1866). — LEY u. POPOW, Ann. **174**, 63 (1874). — MARKOWNIKOW, Ztschr. Chem. **1870**, 517. — SCHMIDT u. SACHTLEBEN, Ann. **193**, 106 (1878). — LIPP, Ann. **205**, 28 (1880).

[4] FRANKLAND u. DUPPA, Ann. **135**, 37 (1865); **136**, 8 (1865). — CHAPMAN u. SMITH, Ztschr. Chem. **1867**, 440. — MILLER, Ann. **200**, 265, 282 (1879). — BÖCKING, Ann. **204**, 14 (1879).

[5] LEY, Ber. **10**, 231 (1877). — ELISAFOFF, Ber. **14**, 1401 (1881). — E. SCHULZE u. LIKIERNIK, Ber. **24**, 673 (1891).

[6] ERLENMEYER u. SIGEL, Ber. **7**, 1109 (1874). — LEY, Ber. **10**, 231 (1877). — GUTHZEIT, Ann. **209**, 239 (1881). — E. SCHULZE u. LIKIERNIK, Ber. **24**, 672 (1891); **26**, 56 (1893).

[7] GLÜCKSMANN, Monatsh. **10**, 770 (1889); **12**, 356 (1891). — SCHINDLER, ebenda, **13**, 647 (1892).

[8] FRANKLAND u. DUPPA, Ann. **135**, 26, 29 (1865); **136**, 2 (1865). Ztschr. Chem. **1866**, 490. — FITTIG u. HOWE, Ann. **200**, 21 (1879). — CHAPMAN u. SMITH, Jb. **1867**, 451. — GEUTHER u. WACKENRODER, Ztschr. Chem. **1867**, 705. — HENRY, Ber. **5**, 949 (1872). — GUTHZEIT, Ann. **209**, 235 (1881).

optisch active Oxycapronsäure[1] (Leucinsäure), deren Structur noch nicht sicher feststeht, wird aus gewöhnlichem Leucin (vgl. S. 834) durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten; sie schmilzt bei 73°.

Normale Oxyönanthsäure[2] $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot(CH_2)_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ schmilzt bei 65° und ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich. — **Normale α-Oxycaprylsäure**[3] $C_8H_{16}O_3$ schmilzt bei 69·5°. — **Normale α-Oxymyristinsäure**[4] $C_{14}H_{28}O_3$ schmilzt bei 51° und ist in kaltem wie in heissem Wasser unlöslich; sie findet sich im ätherischen Oel von Angelica Archangelica L. — **Normale α-Oxypalmitinsäure**[5] $C_{16}H_{32}O_3$ schmilzt bei 82—83° und ist in Alkohol leicht löslich. — **Normale α-Oxystearinsäure**[6] $C_{18}H_{36}O_3$ schmilzt bei 84—85°, löst sich bei 20° erst in etwa 170 Th. Alkohol, leicht in Aether.

B. β-Oxysäuren.

β-Oxypropionsäure[7] $CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ — die einfachste β-Oxysäure — wird gewöhnlich, da sie sich von der Akrylsäure um den Mehrgehalt der Elemente des Wassers unterscheidet, **Hydrakrylsäure** genannt; auch unterscheidet man die beiden stellungsisomeren Oxypropionsäuren, da die eine ein Aethylen-, die andere ein Aethylidenradical enthält, als Aethyliden-(α) und als Aethylenmilchsäure (β):

$$CH\begin{cases}CO_2H\\OH\end{cases}\atop{|\atop CH_3} \qquad\qquad {CH_2-CO_2H \atop {| \atop CH_2-OH}}$$

Aethylidenmilchsäure Aethylenmilchsäure.

Diesem Constitutionsunterschied entsprechend treten in den Bildungsweisen der gewöhnlichen Milchsäure Beziehungen zum Aldehyd (vgl. S. 751), in denjenigen der Aethylenmilchsäure Beziehungen zum Aethylen hervor; Aethylenmilchsäure kann aus Aethylen durch Vermittelung der Zwischenstufen:

$$\begin{array}{c}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_2Cl\\ |\\ CH_2(OH)\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_2\cdot CN\\ |\\ CH_2(OH)\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_2\cdot CO_2H\\ |\\ CH_2(OH)\end{array}$$

gewonnen werden, und dies ist die Bildungsweise, aus welcher sich ihre Constitution ergiebt.

---

[1] Strecker, Ann. **68**, 55 (1848). — Gössmann, Ann. **91**, 135 (1854). — Waage, Ann. **118**, 295 (1861). — Thudichum, Jb. **1861**, 780. — Körner u. Menozzi, Jb. **1883**, 1027. — E. Schulze u. Likiernik, Ber. **24**, 673 (1891).

[2] Helms, Ber. **8**, 1169 (1872). — Ley, Ber. **10**, 231 (1877).

[3] Erlenmeyer u. Sigel, Ann. **177**, 103 (1875).

[4] R. Müller, Ber. **14**, 2480 (1881). — Hell u. Twerdomedoff, Ber. **22**, 1746 (1889).

[5] Hell u. Jordanoff, Ber. **24**, 939 (1891).

[6] Hell u. Sadomsky, Ber. **24**, 2391 (1891).

[7] Beilstein, Ann. **122**, 369 (1862). — Moldenhauer, Ann. **131**, 328 (1864). — Sokolow, Ann. **150**, 167 (1869). — Heintz, Ann. **157**, 291, 298 (1870). — Wislicenus, Ann. **128**, 2 (1863); **166**, 6 (1872); **167**, 346 (1873); **174**, 286 (1874). Ber. **3**, 809 (1870); **8**, 1206 (1875). — Linnemann, Ber. **8**, 1095 (1875). — Erlenmeyer, Ann. **191**, 261 (1878). — Thomson, Ann. **200**, 81 (1880). — Klimenko, Ber. **23c**, 325 (1890).

Zur Darstellung der β-Oxypropionsäure benutzt man ihre Bildung durch Umsetzung von β-Jodpropionsäure (vgl. S. 719) beim Kochen mit Wasser allein oder in Gegenwart von Silberoxyd. Von Interesse ist ferner ihre Bildung aus Akrylsäure (S. 495) durch Wasseraufnahme beim Erhitzen mit Natronlauge auf 100°.

Auch die β-Oxypropionsäure stellt, wie die gewöhnliche Milchsäure einen Syrup dar, unterscheidet sich aber von letzterer sehr wesentlich dadurch, dass sie bei der Wasserabspaltung — durch Erhitzen für sich oder mit starker Schwefelsäure — nicht in Anhydride, sondern in eine ungesättigte Säure — die Akrylsäure — übergeht (vgl. S. 743). Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff wird sie sehr leicht in β-Jodpropionsäure verwandelt.

β-oxypropionsaures Zink $(C_3H_5O_3)_2Zn + 4H_2O$ schmilzt bei 60° in seinem Krystallwasser, ist in Wasser ausserordentlich löslich (100 Th. wasserhaltiges Salz lösen sich bei 16·5° in 89 Th. Wasser), auch in Alkohol löslich.

β-Oxybuttersäure[1] $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ wird durch Reduction von Acetessigester erhalten (vgl. Darstellung der Crotonsäure S. 503), ist syrupös und liefert bei der Destillation mit Wasserdampf durch Wasserabspaltung Crotonsäure. Eine optisch active und zwar linksdrehende Modification der β-Oxybuttersäure findet sich im Harn und Blut von Diabetikern.

Aus den Monalkylderivaten des Acetessigesters sind durch Reduction **α-Alkyl-β-Oxybuttersäuren**[2] $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CHR\cdot CO_2H$ gewonnen worden, welche beim Erhitzen in alkylirte Crotonsäuren übergehen, z. B.:

$$CH_3\cdot CO\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \longrightarrow CH_3\cdot CH(OH)\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\cdot CO_2H \dashrightarrow CH_3\cdot CH:\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}\cdot CO_2H.$$

Die aus den Dialkylacetessigestern gewinnbaren **α_2-Alkyl-β-Oxybuttersäuren**[3] dagegen, die an dem Kohlenstoffatom zwischen der Hydroxylgruppe und der Carboxylgruppe kein Wasserstoffatom mehr enthalten, verhalten sich anders; bei längerem Stehen im Vacuum bilden sie Anhydride; durch trockene Destillation zerfallen sie fast glatt in Acetaldehyd und die entsprechende dialkylirte Essigsäure, z. B.:

$$CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H = CH_3\cdot CHO + CH(C_2H_5)_2\cdot CO_2H.$$

---

[1] Wislicenus, Ann. **149**, 205 (1868). — Markownikow, Ann. **153**, 237 (1869). — Minkowsky, Ber. **17c**, 334, 535 (1884). — Külz, Ber. **17c**, 534 (1884); **18c**, 451 (1885). — Deichmüller, Szymansky u. Tollens, Ann. **228**, 92 (1885). — Hugonnencq, Bull. **47**, 545 (1887). — Henry, Ber. **24c**, 75 (1891).

[2] Rohrbeck, Ann. **188**, 229 (1875). — Waldschmidt, ebenda, 240. — Miller, Ann. **200**, 269 (1879). — Vgl. ferner über ähnliche Bildung von β-Oxysäuren aus Propiopropionsäureester etc.: Hantzsch u. Wohlbrück, Ber. **20**, 1321, 2334, 2338 (1887). Ann. **249**, 54 (1888).

[3] Saur, Ann. **188**, 266 (1877). — Schnapp, Ann. **201**, 65 (1880). — Jones, Ann. **226**, 288 (1884).

β_2-Dialkyl-β-Oxypropionsäuren[1] $RR_1C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ sind durch Oxydation von Dialkyl-allyl-carbinolen gewonnen worden, z. B.:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 \longrightarrow \begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H\,.$$

C. γ-Oxysäuren und γ-Lactone.

Es ist schon S. 743—744 hervorgehoben worden, dass die γ-Oxysäuren eine eigenthümliche Stellung einnehmen durch die höchst charakteristische Eigenschaft, mit grösster Leichtigkeit in innere Anhydride überzugehen. In diesen inneren Anhydriden — den von Fittig und seinen Schülern ausführlich untersuchten **γ-Lactonen**, deren einfachster Repräsentant (Butyrolacton) von Saytzeff 1873 entdeckt ist, — lernen wir eine neue Körperklasse kennen, der gewissermassen eine Mittelstellung zwischen den γ-Alkylenoxyden (S. 570) und den inneren Anhydriden von γ-Dicarbonsäuren (S. 642) zukommt:

$$\begin{matrix}>C-CH_2\diagdown\\ |\qquad\quad >O\\ >C-CH_2\diagup\end{matrix}\qquad\begin{matrix}>C-CO\diagdown\\ |\qquad\quad >O\\ >C-CH_2\diagup\end{matrix}\qquad\begin{matrix}>C-CO\diagdown\\ |\qquad\quad >O.\\ >C-CO\diagup\end{matrix}$$

Alkylenoxyde — Lactone — Säureanhydride

Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher allgemein die offene Kette der γ-Oxysäuren:

$$\begin{matrix}C-C-C-CO\cdot OH\\ |\qquad\qquad\qquad\quad\\ OH\qquad\qquad\qquad\end{matrix}$$

durch Wasserabspaltung selbst bei Gegenwart von Wasser in den ringförmigen Complex der Lactone:

$$\begin{matrix}C-CO\diagdown\\ |\qquad\quad >O\\ C-C\diagup\end{matrix}$$

übergeht, beweist besonders schlagend die auf Grund stereochemischer Erwägungen (S. 643) vorauszusehende Tendenz zur Bildung fünfgliedriger Ringe. Wie bezüglich der Anhydridbildung der homologen Bernsteinsäuren (S. 665) und Maleïnsäuren (S. 694), so hat sich auch hier herausgestellt, dass die Homologen der γ-Oxybuttersäure leichter, als die Oxybuttersäure selbst, Wasser abspalten[2].

Nach der „Genfer Nomenclatur" (vgl. Anhang am Schluss von Band I) sollen die Lactone durch die Endung „olid" bezeichnet werden, z. B.:

$$\underbrace{CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO}_{O} \quad :\ \text{Pentanolid 1. 4.}$$

[1] M. u. A. Saytzeff, Ann. **185**, 163 (1877). — Miller, Ann. **200**, 274 (1879). — Lebedinsky, J. pr. [2] **23**, 24 (1881). — Schirokow, ebenda, 197, 201. — Semlianicin, ebenda, 263. — Vgl. auch S. Reformatzky, Ber. **20**, 1210 (1887).

[2] Hjelt, Ber. **24**, 1236 (1891). — P. Henry, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 96 (1892).

Wegen des leichten Uebergangs der γ-Oxysäuren und der Lactone in einander können die Bildungsweisen für beide Gruppen gemeinschaftlich besprochen werden; zur Gewinnung sind hauptsächlich die folgenden Methoden benutzt worden:

1. Die Umwandlung ungesättigter Säuren, und zwar der $\Delta^{\beta,\gamma}$ oder $\Delta^{\gamma,\delta}$ Säuren, in die ihnen isomeren Lactone durch Erwärmen mit Schwefelsäure oder Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromwasserstoff oder auch durch Destillation (vgl. S. 494, 509, 713), z. B.:

$$C_2H_5\cdot(CH_2)_4\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H + HBr = C_2H_5\cdot(CH_2)_4\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$$
$$= C_2H_5\cdot(CH_2)_4\cdot \underbrace{CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO}_{O} + HBr.$$

2. Spaltung der durch Einwirkung von Glykolchlorhydrin auf Acetessigester oder seine Monalkylderivate erhältlichen Oxäthylacetessigester mit Barythydrat, z. B.:

$$CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + CH_2Cl\cdot CH_2\cdot OH = CH_3\cdot CO\cdot \underset{CH_2\cdot CH_2\cdot OH}{\underset{|}{CH}}\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + NaCl,$$

$$CH_3\cdot CO\cdot \underset{CH_2\cdot CH_2\cdot OH}{\underset{|}{CH}}\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + 2H_2O = CH_3\cdot CO\cdot OH + \underset{CH_2\cdot CH_2\cdot OH}{\overset{CH_2\cdot CO_2H}{|}} + C_2H_5\cdot OH.$$

3. Die Reduction der Lävulinsäure $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ und ihrer Homologen mit Natriumamalgam:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2Na + 2H = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2Na.$$

Säuert man das vom Quecksilber abgegossene Reactionsgemisch mit Schwefelsäure an und kocht einige Minuten am Rückflusskühler, so ist die zuerst in Freiheit gesetzte Oxysäure in das Lacton übergeführt, das nun mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit geglühter Pottasche durch Rectificiren gereinigt wird.

Die freien γ-Oxysäuren sind äusserst unbeständig und daher in den meisten Fällen nicht isolirt; ihre Bariumsalze erhält man aus den Lactonen durch Kochen mit Barythydrat; sie bleiben beim Verdunsten der wässrigen Lösung in der Regel als amorphe gummiartige, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Massen zurück; die Silbersalze dagegen — durch doppelte Umsetzung leicht erhältlich — sind durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Die γ-Lactone[1] der Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}O_2$ sind neutrale, farblose, flüssige oder leicht schmelzbare Verbindungen von schwachem Geruch. Sie sind sowohl mit Wasserdämpfen flüchtig, als auch für sich ohne Zersetzung destillirbar. Die beiden ersten Glieder (Butyrolacton und Valerolacton) sind in Wasser in jedem Verhältniss löslich, mit steigendem Moleculargewicht nimmt die Löslichkeit ab. Die Löslichkeit

[1] Zur Charakteristik vgl. besonders: Fittig u. Bredt, Ann. **200**, 61 (1879). — Fittig, Ann. **208**, 111 (1881). Ann. **256**, 56, 147 (1889). Ber. **17**, 3012 (1884). — Rühlmann u. Fittig, Ann. **226**, 343 (1884). — Vgl. auch Ostwald, Ber. **23c**, 725 (1890).

in Wasser zeigt eigenthümliche Veränderungen bei wechselnder Temperatur; die bei niederer Temperatur gesättigten Lösungen trüben sich bei gelindem Erwärmen durch theilweise Abscheidung, werden aber oberhalb 80° wieder klar. Aus den wässrigen Lösungen werden die Lactone durch Kaliumcarbonat abgeschieden.

Wie die γ-Oxysäuren beim Kochen ihrer wässrigen Lösung durch Wasserabspaltung Lactone liefern, so gehen umgekehrt die Lactone beim Kochen mit Wasser theilweise in Oxysäuren über; zwischen beiden Verbindungen stellt sich ein Gleichgewichtszustand her[1]. Allein es wird verhältnissmässig wenig Lacton hydratisirt; beim Kochen von Valerolacton z. B. mit der sechsfachen Menge Wasser ist der Gleichgewichtszustand schon erreicht, wenn 6·6 % des Lactons umgewandelt sind.

Beim Kochen der Lactone mit kohlensauren Salzen werden langsam, mit Barythydrat rasch die entsprechenden Salze der Oxysäuren gebildet.

Bromwasserstoff[2] wird von manchen Lactonen leicht, von anderen kaum unter Bildung von γ-bromirten Säuren aufgenommen:

$$\underbrace{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO}_{O} + HBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H.$$

Mit wässrigem Ammoniak tritt schon in der Kälte Vereinigung zu γ-Oxysäureamiden ein:

$$CH_3\cdot\underbrace{CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO}_{O} + NH_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2.$$

Durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat liefern die Lactone wasserlösliche Natriumverbindungen, aus denen durch Salzsäure Condensationsprodukte, aus zwei Molecülen Lacton gebildet, abgeschieden werden, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \vert\quad\quad\quad\vert \\ O\text{———}CO \\ + \\ CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \vert\quad\quad\quad\vert \\ O\text{———}CO \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \vert\quad\quad\quad\vert \\ O\text{———}C \\ \Vert \\ CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot C \\ \vert\quad\quad\quad\vert \\ O\text{———}CO \end{matrix}.$$

Aus letzteren erhält man durch Kochen mit Basen Salze, die sich von einer um ein Molecül Wasser reicheren einbasischen Säure ableiten; werden diese auch für sich isolirbaren Säuren erhitzt, so zerfallen sie in Kohlensäure und neutrale Körper, die „Oxetone" genannt werden (vgl. S. 875):

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \vert\quad\quad\quad\vert \\ O\text{———}C \\ OH\quad\quad\Vert \\ \vert\quad\quad\quad\vert \\ CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot C \\ \vert \\ CO_2H \end{matrix} \left(\text{oder}\; \begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \vert\quad\quad\quad\vert \\ O\text{———}C \\ O\text{———} \\ \vert\quad\quad\quad\vert \\ CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH \\ \vert \\ CO_2H \end{matrix}?\right) = CO_2 + \begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \vert\quad\quad\quad\vert \\ O\text{———}C \\ O\text{———} \\ \vert\quad\quad\quad\vert \\ CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}.$$

[1] Eine chemisch-dynamische Studie über die wechselseitige Umwandlung der Lactone und Oxysäuren hat P. Henry [Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 96 (1892)] geliefert.

[2] Vgl. Henry, Compt. rend. **102**, 368 (1886). — Bredt, Ber. **19**, 513 (1886).

Dass diejenigen Oxysäuren, welche so leicht Lactone liefern, γ-Oxysäuren sind[1], folgt für die nach den Bildungsweisen 2. u. 3. (S. 761) entstehenden Säuren unmittelbar aus der Entstehung. Es ist ferner zu beachten, dass die Hydroxylderivate der Essigsäure und Propionsäure nicht die Fähigkeit der Lactonbildung zeigen, dass letztere vielmehr erst bei einem Oxyderivat der Buttersäure auftritt. Nur in ganz vereinzelten Fällen ist bei Benzolderivaten (vgl. Bd. II Derivate der Phenylmilchsäure) die Bildung von wenig beständigen β-Lactonen beobachtet worden; bei den γ-hydroxylirten Säuren dagegen ist der Uebergang in beständige Lactone die Regel. Ueber das Verhalten der δ-Oxysäuren vgl. S. 765.

Butyrolacton[2] $C_4H_6O_2$ = $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$ siedet bei 204°, erstarrt bei −42° und besitzt bei 16° das spec. Gew. 1·129; Bildungsweise aus Acetessigester vgl. S. 761; es entsteht auch aus Succinylchlorid (vgl. S. 659) durch Reduction mit Natriumamalgam.

Valerolacton[3] $C_5H_8O_2$ = $\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ | \\ CH_2\cdot CH-CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O$ (γ-Methylbutyrolacton) siedet bei 206—207°, erstarrt bei −31°, besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·072; es findet sich im Holzessig; bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert es Bernsteinsäure.

Caprolactone $C_6H_{10}O_2$. Normales Caprolacton[4] $\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ | \\ CH_2\cdot CH-C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O$ (γ-Aethylbutyrolacton) siedet bei 220°, erstarrt nicht bei −18°, löst sich in 5—6 Vol. Wasser von 0°. — α-Aethylbutyrolacton[5] $\begin{matrix} C_2H_5\cdot CH\cdot CO \\ | \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$ siedet bei 215°, bleibt bei −17° flüssig, besitzt bei 16° das spec. Gew. 1·035 und löst sich in 10—11 Vol. Wasser von 0°. — α-γ-Dimethylbutyrolacton[6] $\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot CO \\ | \\ CH_2\cdot CH-CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O$ siedet bei 206°, bleibt bei −17° flüssig und löst sich in 20—25 Vol. Wasser. — β-γ-Dimethylbutyrolacton[7] $\begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ | \\ CH_3\cdot CH\cdot CH-CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O$ siedet bei 209—211° und wird bei

---

[1] Vgl. Fittig, Ann. **208**, 116 (1881); **216**, 26 (1882).

[2] Saytzew, Ann. **171**, 261 (1873). J. pr. [2] **25**, 63 (1882). — Frühling, Monatsh. **3**, 700 (1882). — Fittig u. Chanlarow, Ann. **226**, 325 (1884). — Fittig u. Ström, Ann. **267**, 191 (1891). — P. Henry, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 97 (1892).

[3] Fittig u. Messerschmidt, Ann. **208**, 96 (1881). — Fittig u. Wolff, ebenda, 104. — Neugebauer, Ann. **227**, 101 (1883). — Grodzki, Ber. **17**, 1369 (1884). — Fittig u. Rasch, Ann. **256**, 126, 149 (1889).

[4] Fittig u. Hjelt, Ann. **208**, 67 (1881). — Hjelt, Ber. **15**, 617 (1882). — Kiliani u. Kleemann, Ber. **17**, 1300 (1884). — Kiliani, Ber. **18**, 642 (1885). — Fittig u. Dubois, Ann. **256**, 134, 152 (1889).

[5] Fittig u. Chanlarow, Ann. **226**, 334 (1884).

[6] Fittig u. Gottstein, Ann. **216**, 30 (1882). — C. Liebermann u. Scheibler, Ber. **16**, 1822 (1883). — Kiliani, Ann. **218**, 372 (1883). Ber. **18**, 635 (1885).

[7] Fittig u. Gottstein, Ann. **216**, 35 (1882).

-22^{0} nicht fest. — γ_2-Dimethylbutyrolacton[1] $\begin{array}{l} CH_2\cdot CO \\ \vert \qquad\quad >O \\ CH_2\cdot C<\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array} \end{array}$ (**Isocaprolacton**) entsteht aus Brenzterebinsäure durch Umlagerung (vgl. S. 509), aus Isobutylessigsäure durch Oxydation („Hydroxylirung", vgl. S. 742), schmilzt bei $+7-8^{0}$, siedet bei $206-207^{0}$ und löst sich in 2 Vol. Wasser von 0^{0}.

Heptolactone $C_7H_{12}O_2$. Normales Heptolacton[2] $\begin{array}{l} CH_2\cdot CO \\ \vert \qquad\quad >O \\ CH_2\cdot CH-CH_2\cdot C_2H_5 \end{array}$ (γ-Propylbutyrolacton) siedet bei $234\cdot5-235\cdot5^{0}$, erstarrt nicht bei -18^{0} und ist in Wasser sehr schwer löslich. — α-Aethyl-γ-Methylbutyrolacton[3] $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot CH\cdot CO \\ \quad\vert \qquad\qquad >O \\ CH_2\cdot CH-CH_3 \end{array}$ siedet bei $219\cdot5^{0}$, erstarrt nicht bei -18^{0}, besitzt bei 16^{0} das spec. Gew. 0·992 und ist in Wasser ziemlich schwer löslich. — α_2-γ-Trimethylbutyrolacton[4] $\begin{array}{l} (CH_3)_2C\cdot CO \\ \quad\vert \qquad\qquad >O \\ CH_2\cdot CH-CH_3 \end{array}$ schmilzt bei 52^{0}, siedet unter 15 mm Druck bei 86^{0}. — γ-Isopropylbutyrolacton[5] $\begin{array}{l} CH_2\cdot CO \\ \vert \qquad\quad >O \\ CH_2\cdot CH-CH(CH_3)_2 \end{array}$ siedet bei $224-225^{0}$, erstarrt nicht bei -20^{0} und löst sich in etwa 35 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. — Das Heptolacton aus Terakrylsäure[6] (vgl. S. 509) schmilzt bei $+11^{0}$, siedet bei 218^{0} und löst sich in 12 Vol. Wasser von 0^{0}.

Octolactone $C_8H_{14}O_2$. γ-Isobutyl-butyrolacton[7] $\begin{array}{l} CH_2\cdot CO \\ \vert \qquad\quad >O \\ CH_2\cdot CH-CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$ ist ein kümmelähnlich riechendes, in kaltem Wasser sehr wenig lösliches Oel. — γ_2-Diäthylbutyrolacton[8] $\begin{array}{l} CH_2\cdot CO \\ \qquad\qquad >O \\ CH_2\cdot C(C_2H_5)_2 \end{array}$ entsteht aus Succinylchlorid und Zinkäthyl und siedet bei $228-233^{0}$. — α-Aethyl-β-γ-dimethyl-butyrolacton[9] $\begin{array}{l} C_2H_5\cdot CH\cdot CO \\ \quad\vert \qquad\qquad >O \\ CH_3\cdot CH\cdot CH-CH_3 \end{array}$ siedet bei $226-227^{0}$.

Ein **Nonolacton**[10] $C_9H_{16}O_2$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot CH\cdot CO \\ \quad\vert \qquad\qquad >O \\ CH_2\cdot CH-CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$ (α-Methyl-γ-isobutyl-

---

[1] Bredt u. Fittig, Ann. **200**, 58, 259 (1879); **208**, 55 (1881). — Fittig u. Geisler, Ann. **208**, 42 (1881). — Erdmann, Ann. **228**, 181 (1885).

[2] Kiliani, Ber. **19**, 1128 (1886). — Fittig u. A. Schmidt, Ber. **20**, 3180 (1887). Ann. **255**, 80 (1889).

[3] Fittig u. Young, Ann. **216**, 38 (1882).

[4] Anschütz u. Gillet, Ann. **247**, 107 (1888).

[5] Fittig u. Zanner, Ann. **255**, 94 (1889).

[6] Fittig u. Krafft, Ann. **208**, 86 (1881). — Amthor u. G. Müller, J. pr. [2] **42**, 389 (1890).

[7] Fittig u. Schneegans, Ann. **255**, 106 (1889).

[8] Wischin, Ann. **143**, 262 (1867). — Emmert u. Friedrich, Ber. **15**, 1851 (1882).

[9] Fittig u. Young, Ann. **216**, 43 (1882).

[10] Fittig u. Feist, Ann. **255**, 117, 124 (1889).

butyrolacton) ist durch Destillation der aus Isovaleraldehyd und Brenzweinsäure (vgl. S. 490) erhältlichen Methylisobutylparaconsäure gewonnen worden.

Normales Dekalacton[1] $C_{10}H_{18}O_2 = \begin{matrix} CH_2\cdot CO \\ | \\ CH_2\cdot CH-(CH_2)_5\cdot CH_3 \end{matrix} > O$ (γ-Hexylbutyrolacton) siedet bei 281° und ist in Wasser sehr wenig löslich.

D. δ-Oxysäuren und δ-Lactone.

Zu der **normalen δ-Oxycapronsäure**[2] $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ gelangt man vom Acetessigester durch Combination mit β-Jodpropionsäureester:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot CHNa \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} + J\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 = NaJ + \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix},$$

Verseifung des so entstandenen Acetglutarsäureesters zu Acetobuttersäure:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ + CO_2 + C_2H_5OH \end{matrix} + C_2H_5\cdot OH$$

und Reduction der Acetobuttersäure mittelst Natriumamalgam. Setzt man die Säure aus der Lösung ihres Natriumsalzes durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit, kocht einige Minuten am Rückflusskühler und schüttelt nach dem Erkalten mit Aether aus, so erhält man das **δ-Caprolacton** $\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ O \text{———} CO \end{matrix}$ — eine wasserhelle Flüssigkeit von schwachem aromatischen Geruch, die in der Kälte zu langen, bei + 17°—19° schmelzenden Nadeln erstarrt, bei 230°—231° siedet und mit Wasser mischbar ist. Auch die δ-Oxysäuren besitzen demnach die Fähigkeit, schon in wässriger Lösung innere Anhydride zu liefern. Das δ-Capronlacton zeigt indess gegenüber den isomeren Lactonen eine etwas grössere Tendenz zum theilweisen Uebergang in die Oxysäure (vgl. S. 762); die anfangs neutrale wässrige Lösung nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit saure Reaction an, auch aus der Luft zieht das Lacton Wasser an.

γ-Aethylcaprodeltalacton[3] $\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ O \text{————} CO \end{matrix}$ ist auf analogem Wege, wie Caprodeltalacton erhalten, siedet bei 254—255°, wird bei − 20° nicht fest, besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·080, löst sich in 28 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, verhält sich gegen Wasser wie Caprodeltalacton, bleibt aber beim Stehen an der Luft neutral.

---

[1] Fittig u. Schneegans, Ann. **227**, 92 (1885).
[2] Fittig u. L. Wolff, Ann. **216**, 127 (1882).
[3] Fittig u. Christ, Ann. **268**, 111 (1891).

Ueber Verbindungen, die zur Klasse der δ-Lactone gerechnet werden können, vgl. ferner in Band II „Cumarin“ und „Pyronderivate“.

E. Säuren mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppe.

Oxystearinsäuren[1] $C_{18}H_{36}O_3$. Von der Oelsäure gelangt man zu Oxystearinsäuren ($C_{18}H_{34}O_2 + H_2O = C_{18}H_{36}O_3$), indem man entweder zunächst durch Anlagerung von Jodwasserstoff Jodstearinsäure herstellt und dann in letzterer das Jodatom durch Behandlung mit Silberoxyd auswechselt, oder indem man durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure (vgl. S. 512—513) Stearinschwefelsäure sich bilden lässt, die durch Zersetzung mit Wasser Oxystearinsäure liefert. Die aus der Jodstearinsäure entstehende Oxystearinsäure krystallisirt aus Alkohol in sechsseitigen Täfelchen und schmilzt bei 84—86°; 100 Th. einer bei 20° gesättigten alkoholischen Lösung enthalten 8·13 Th. dieser Säure, 100 Th. einer ätherischen Lösung 2·11 Th.; bei mehrstündigem Erhitzen für sich auf 200°, beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf 100° oder beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure liefert sie ein — vermuthlich aus zwei Molecülen gebildetes — Anhydrid, das einen farblosen Syrup darstellt, in Wasser und Alkohol sehr wenig, in Aether leicht löslich ist und durch Erwärmen mit alkoholischem Kali wieder in Oxystearinsäure verwandelt wird; bei der Destillation liefert sie unter Wasserabspaltung als Hauptprodukt die Isoölsäure (S. 513); ihr Aethylester schmilzt bei 44°. — Aus den Produkten der Einwirkung von Schwefelsäure auf Oelsäure erhält man dieselbe Oxystearinsäure bezw. ihr Anhydrid, daneben aber ein lactonähnliches Anhydrid $C_{18}H_{34}O_2$ einer isomeren Oxystearinsäure, welches in feinen weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 47—48° krystallisirt und mit Basen Salze einer Oxystearinsäure liefert, die durch Säuren sofort wieder in das Anhydrid übergeführt werden. — Aus der Isoölsäure entsteht durch Vermittelung einer Jodstearinsäure eine Oxystearinsäure, welche, wie die oben aufgeführte Säure, bei 82—85° schmilzt, von derselben aber verschieden ist, da sie in Alkohol und Aether leichter löslich und fast ohne Zersetzung destillirbar ist; durch successive Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser auf Isoölsäure kann man je nach den Bedingungen die bei der Destillation zerfallende oder die unzersetzt destillirbare Oxystearinsäure erhalten. — Ebenso wie über den Ort der Doppelbindung im Molecül der Oelsäure (vgl. S. 513) lassen sich auch über die Stellung der Hydroxylgruppe in diesen Oxystearinsäuren einstweilen nur unsichere Vermuthungen aufstellen.

Natürlich gebildet sind einige **Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ als Bestandtheile von Wachsarten** beobachtet worden. Aus dem Carnaubawachs[2] (vgl. S. 362) ist eine Säure isolirt, welche — aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt — sofort in ihr Lacton $C_{21}H_{40}O_2$ (Schmelzpunkt 103·5°) übergeht und beim Erhitzen mit Natronkalk eine Dicarbonsäure $C_{19}H_{38}(CO_2H)_2$ liefert. — Das Coccerin (Cochenillewachs, vgl. S. 571) enthält als sauren Bestandtheil die Coccerinsäure[3] (Schmelzpunkt 92—93°), welche die Zusammensetzung $C_{31}H_{62}O_3$ zu besitzen scheint und durch Oxydation die gleiche Pentadecylsäure wie der Coccerylalkohol (S. 571) liefert.

---

[1] A. Saytzew, J. pr. [2] **33**, 310 (1886). — M., C. u. A. Saytzew, Ber. **19**, 541 (1886). J. pr. [2] **35**, 369 (1887); **37**, 269 (1888). — Ssabanejew, Ber. **19c**, 239 (1886). — Geitel, J. pr. [2] **37**, 53 (1888).

[2] Stürcke, Ann. **223**, 310 (1884).

[3] C. Liebermann, Ber. **18**, 1980 (1885). — C. Liebermann u. Bergami, Ber. **20**, 964 (1887).

II. Polyhydroxylderivate der Fettsäuren.

Allgemeine Zusammensetzung $C_nH_{2n}O_m$.

Unter der Bezeichnung „Polyhydroxylderivate der Fettsäuren" können diejenigen gesättigten Oxysäuren zusammengefasst werden, deren Molecüle neben einer Carboxylgruppe mehrere Hydroxylgruppen enthalten. — Solche Säuren sind in grösserer Zahl aus den mehrwerthigen Alkoholen und mehrwerthigen Aldehydalkoholen (Zuckerarten) durch Oxydation — in der Regel mit verdünnter Salpetersäure oder mit Brom in Gegenwart von Wasser — oder aus den Zuckerarten durch die Cyanhydrinreaction erhalten werden (vgl. S. 741); die so gewinnbaren Säuren werden im Folgenden zuweilen schlechthin als „einbasische Säuren der Zuckergruppe" bezeichnet werden; die einzelnen Repräsentanten sind in der Unterabtheilung A (S. 774 ff.) behandelt. — Eine wichtige Entstehungsweise von einbasischen Säuren mit mehreren Hydroxylgruppen besteht ferner in der Oxydation von ungesättigten einbasischen Säuren mit Kaliumpermanganat; an der Stelle der doppelten Bindung werden bei dem Oxydationsprocess zwei Hydroxylgruppen angelagert (vgl. S. 493); eine Säure mit einer Doppelbindung giebt daher eine Dioxyfettsäure (z. B. Oelsäure $\rightarrow$ Dioxystearinsäure), eine Säure mit zwei Doppelbindungen eine Tetraoxyfettsäure etc. — ein Umstand, welcher für Constitutionsbestimmungen Wichtigkeit erlangen kann (vgl. trocknende Oelsäuren, S. 520—521); diese zu ungesättigten Säuren in naher Beziehung stehenden Polyoxysäuren sind in der Unterabtheilung B (S. 786—787) beschrieben.

Enthalten die Säuren dieser Klasse Hydroxylgruppen in der γ-Stellung zur Carboxylgruppe, so besitzen sie die Fähigkeit zur Bildung von Oxylactonen[1], z. B.:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H - H_2O = CH_2(OH)\cdot \underset{\underset{O\text{———}}{|}}{CH}\cdot CH_2\cdot \underset{\underset{\text{———}CO}{|}}{CH_2}$$

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot \underset{\underset{CO\cdot OH}{|}}{CH(OH)} - H_2O$$

$$= CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot \underset{\underset{O\text{———}}{|}}{CH}\cdot CH(OH)\cdot \underset{\underset{\text{———}CO}{|}}{CH(OH}\;.$$

Die hydroxylreichen Oxylactone sind oft im Gegensatz zu den zugehörigen Säurehydraten durch grössere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Die Säurehydrate selbst sind für die Glieder der niederen und mittleren Reihen nur in wenigen Fällen krystallisirt erhalten; wo sie zur Lactonbildung befähigt sind, gehen sie häufig schon bei der Abscheidung aus den Salzen oder beim Abdampfen der wässrigen Lösung grösstentheils in Lacton über; in einigen Fällen aber bedarf es zur Anhydrisirung auch des Erhitzens auf höhere Temperatur.

[1] Ueber die einfacheren Oxylactone vgl. Fittig, Ann. **268**, 4. 34. 40. 62. 68 (1891).

Unter den Derivaten der zur Zuckergruppe in nahen Beziehungen stehenden, mit Sauerstoff stark beladenen Oxysäuren, wie z. B. der Pentaoxycapronsäuren, sind als wichtig für die Abscheidung dieser Säuren aus Gemischen hervorzuheben die Phenylhydrazide[1] — Verbindungen, welche das Hydroxyl der Carboxylgruppe durch den Phenylhydrazinrest $-NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ ersetzt enthalten:

$$CH_2(OH)-\{CH(OH)\}_4-CO\cdot OH \longrightarrow CH_2(OH)-\{CH(OH)\}_4-CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5.$$

(Vgl. über Phenylhydrazin S. 389, 392; Näheres s. Bd. II.)

Gerade aus den Säuren der Zuckergruppe bilden sich diese Produkte sehr leicht, wenn man die Säuren oder die Lactone in wässriger, etwa 10 procentiger Lösung mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Essigsäure erwärmt; sie sind in kaltem Wasser schwer löslich, lassen sich leicht durch Krystallisation reinigen und können durch Kochen mit Barytwasser leicht in die Säure zurückverwandelt werden. Diese Eigenschaften machen die Hydrazide für die Isolirung der Säuren werthvoll; weniger brauchbar sind sie für die Unterscheidung der Isomeren, da sich die isomeren Hydrazide in Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit vielfach sehr ähnlich sehen.

Ein höchst bemerkenswerthes Verhalten zeigen die Säuren der Zuckergruppe gegen nascirenden Wasserstoff[2]. Während in den hydroxylfreien Säuren (Essigsäure etc.), in den einfacheren Oxysäuren, wie Glycerinsäure $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$, die Reduction der Carboxylgruppe durch nascirenden Wasserstoff zur Aldehydgruppe nicht ausführbar ist, gelingt die Ueberführung jener „Säuren der Zuckergruppe“ in die zugehörigen Aldehyde — d. h. die Zucker selbst — mit grösster Leichtigkeit durch Behandlung mit Natriumamalgam unter geeigneten Bedingungen:

$$CH_2(OH)-\{CH(OH)\}_4-CO_2H \longrightarrow CH_2(OH)-\{CH(OH)\}_4-CHO.$$

Diese auffallende Eigenthümlichkeit hängt mit der Fähigkeit zur Lactonbildung zusammen; die Säuren selbst sind nämlich nicht reducirbar, sondern ihre Lactone; jene Reaction gelingt daher einerseits unter Bedingungen, welche die Lactonbildung herbeiführen, und wird andererseits durch Mittel, welche die Lactonbildung aufheben, verhindert. Wenn man beispielsweise die alkalische Lösung der Säuren mit Natriumamalgam behandelt, also die Salze der Säuren der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs aussetzt, so erhält man keine Spur Zucker. Wenn man aber von den Lactonen selbst ausgeht, oder wenn man bei schwerer anhydrisirbaren Säuren zunächst durch Kochen der wässrigen Lösung der freien Säure oder durch Eindampfen derselben, nöthigenfalls noch durch längeres Erhitzen des Abdampfungsrückstands die Hauptmenge in Lacton überführt, darauf in Wasser löst, mit Natriumamalgam reducirt und während der Reduction stets durch häufigen Zusatz von

---

[1] E. Fischer u. Passmore, Ber. **22**, 2728 (1889).

[2] E. Fischer, Ber. **22**, 2204 (1889); **23**, 930 (1890).

verdünnter Schwefelsäure das Gemisch sauer erhält, um die Rückverwandlung des Lactons in das Salz der Säure zu verhüten, so erhält man den zugehörigen Zucker in reichlicher Menge. Durch weitere Reduction des Zuckers wird dann der Uebergang zu einem mehrwerthigen Alkohol ermöglicht.

Es ist demnach möglich (vgl. S. 602), von einem mehrwerthigen Alkohol durch stufenweise Oxydation über den Aldehydalkohol (Aldose) zu der Alkoholsäure mit gleichviel Kohlenstoffatomen und von letzterer wieder durch stufenweise Reduction zum Alkohol zurückzugelangen, z. B.:

$$\begin{array}{ccccccccc} CH_2\cdot OH & & CHO & & CO_2H & & CHO & & CH_2OH \\ | & & | & & | & & | & & | \\ \{CH\cdot OH\}_4 & \longrightarrow & \{CH\cdot OH\}_4 & \longrightarrow & \{CH\cdot OH\}_4 & \longrightarrow & \{CH\cdot OH\}_4 & \longrightarrow & \{CH\cdot OH\}_4 . \\ | & & | & & | & & | & & | \\ CH_2\cdot OH & & CH_2\cdot OH & & CH_2\cdot OH & & CH_2\cdot OH & & CH_2\cdot OH \end{array}$$

Um diese Beziehungen in den Klassennamen hervorzuheben, könnte man, anklingend an die Bezeichnung „Aldose“ für die Aldehydalkohole, die mehrwerthigen Alkohole „Aldite“, die zugehörigen Säuren „Aldonsäuren“ nennen. Denn es ist allgemein gebräuchlich, die einbasischen Säuren der Zuckergruppe durch die Endung „on“ zu charakterisiren, die mit dem Stamm des Namens des correspondirenden Zuckers verbunden wird; man nennt also z. B. die aus Glucose entstehende und in Glucose überführbare Säure „Gluconsäure.“ Andererseits werden Bezeichnungen, wie „Arabinosecarbonsäure“, „Rhamnosecarbonsäure“ etc., häufig gebraucht, um im Namen die Entstehung mittelst der Cyanhydrinreaction aus einem bestimmten, um ein Kohlenstoffatom ärmeren Zucker anzudeuten.

Indem man die Cyanhydrinsynthese von Aldonsäuren aus Aldosen und die Reduction von Aldonsäuren zu Aldosen abwechselnd mit einander combinirt, kann man von niederen Aldosen bezw. Aldonsäuren zu höheren Gliedern derselben Körperklassen aufsteigen:

$$\begin{array}{ccccccc} & & & & & & CO_2H \\ & & CO_2H & & COH & & CH(OH) \\ COH & & CH(OH) & & CH(OH) & & CH(OH) \\ CH(OH) & \longrightarrow & CH(OH) & \longrightarrow & CH(OH) & \longrightarrow & CH(OH) \quad \text{etc.} \\ CH(OH) & \text{(Anlagerung von HCN u. Verseifung)} & CH(OH) & \text{(Reduction)} & CH(OH) & \text{(Anlagerung von HCN u. Verseifung)} & CH(OH) \\ CH(OH) & & CH(OH) & & CH(OH) & & CH(OH) \\ CH_2(OH) & & CH_2(OH) & & CH_2(OH) & & CH_2(OH) \end{array}$$

Für den Ausbau der Zuckergruppe sind diese Reactionen die werthvollsten Hülfsmittel geworden.

Im Vorhergehenden sind die Aldonsäuren mehrfach als Oxydationsprodukte von mehrwerthigen Alkoholen und Zuckerarten betrachtet worden; im Anschluss daran muss erwähnt werden, dass bei kräftigerer

Oxydation der Aldonsäuren die endständige primäre Alkoholgruppe in Carboxyl verwandelt wird, und daher eine zweibasische Oxysäure mit ebensoviel Kohlenstoffatomen entsteht, z. B.:

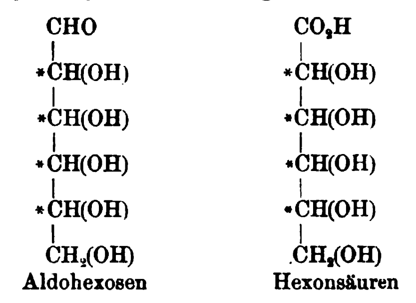
$$\begin{array}{lcl} CO_2H & & CO_2H \\ | & & | \\ CH(OH) & & CH(OH) \\ | & & | \\ CH(OH) & \longrightarrow & CH(OH). \\ | & & | \\ CH(OH) & & CH(OH) \\ | & & | \\ CH_2(OH) & & CO_2H \end{array}$$

Die Säuren der Zuckergruppe enthalten meist eine normale Kette von Kohlenstoffatomen und an jedes nicht in die Carboxylgruppe verwandelte Kohlenstoffatom eine Hydroxylgruppe gekettet, z. B.:

$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CO_2H.$$

Die zahlreichen Isomeriefälle, die man beobachtet hat, sind fast ausschliesslich stereochemischer Natur und beruhen auf dem Reichthum der Molecüle an ungleichartig asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Vom Standpunkt der stereochemischen Theorie bieten die Aldonsäuren genau denselben Fall dar, wie die zugehörigen Aldosen. Bei den zur sechsten Reihe gehörigen Verbindungen z. B.:



Aldohexosen Hexonsäuren

enthält das Molecül in beiden Fällen vier asymmetrische Kohlenstoffatome, und unter diesen vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen ist jedes einzelne von jedem anderen verschiedenartig. In beiden Fällen müssen wir demnach auf Grund der Theorie zu der gleichen Zahl von Isomeriemöglichkeiten kommen, jeder Aldohexose muss eine Hexonsäure entsprechen. Es ergiebt sich für den besprochenen Fall z. B. die Existenzmöglichkeit von je 16 structuridentischen, aber räumlich isomeren, optisch activen Verbindungen, die ausserdem noch zu 8 inactiven Modificationen zusammentreten können. Da die Aldonsäuren in der Regel aus den optisch activen Zuckerarten gewonnen werden, so erhält man hier — abweichend wie in anderen Körperklassen — meist als directe Reactionsprodukte die activen Formen und gelangt zu den inactiven Formen erst durch Combination.

Die theoretische Ableitung der einzelnen Möglichkeiten und die

Vertheilung der sich ergebenden Raumformeln auf die bekannten Aldonsäuren wird besser bis zur Besprechung der Zuckerarten selbst (Kap. 35) verschoben. Hier sei nur auf die Existenzmöglichkeit einer grossen Zahl von stereoisomeren Verbindungen hingewiesen, um es verständlich zu machen, dass sich unten bei der Besprechung der einzelnen Verbindungen für einen und denselben Structurfall eine stattliche Zahl von Repräsentanten aufgezählt findet. Für das Verständniss der unten mitzutheilenden Bildungsweisen müssen indess hier noch einige Erwägungen auf Grund der stereochemischen Theorie angestellt werden.

Wenn wir die Cyanhydrinreaction auf eine Zuckerart anwenden, so bilden wir durch diesen synthetischen Process ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom; stellen wir z. B. aus einer Pentose eine Hexonsäure dar:

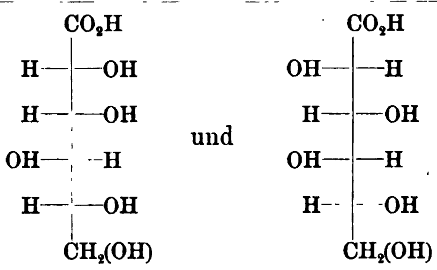
$$\begin{array}{l} COH \\ | \\ {}^{*}CH(OH) \\ | \\ {}^{*}CH(OH) \\ | \\ {}^{*}CH(OH) \\ | \\ CH_2(OH) \end{array} \quad \underset{\text{Anlagerung v. HCN u. Verseifung}}{\underbrace{+ HCN + 2H_2O}} = \quad \begin{array}{l} CO_2H \\ | \\ {}^{*}CH(OH) \\ | \\ {}^{*}CH(OH) \\ | \\ {}^{*}CH(OH) \\ | \\ {}^{*}CH(OH) \\ | \\ CH_2(OH) \end{array} \quad + NH_3,$$

so kommen wir von einer Verbindung mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen zu einer solchen mit vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Während nun für die drei von vornherein vorhandenen asymmetrischen Kohlenstoffatome eine bestimmte Anordnung feststeht, die durch den Process — wenn keine Umlagerung eintritt — nicht verändert wird und beispielsweise durch die Projectionsformeln[1]:

$$\begin{array}{c} CHO \\ H-|-OH \\ OH-|-H \\ H-|-OH \\ CH_2(OH) \end{array} \quad \dashrightarrow \quad \begin{array}{c} CHO \\ ?-|-?\ (H,OH) \\ H-|-OH \\ OH-|-H \\ H-|-OH \\ CH_2(OH) \end{array}$$

wiedergegeben werden mag, können sich um das vierte neu gebildete asymmetrische Kohlenstoffatom zwei verschiedenartige Gruppirungen einstellen. Es werden sich daher in der Regel Molecüle von zweierlei Art bilden, d. h. es wird ein Gemenge von zwei Verbindungen:

[1] Ueber die Bedeutung solcher Projectionsformeln vgl. S. 667, ferner Kap. 35 (Zuckerarten).



entstehen, die von einander nur durch die entgegengesetzte Anordnung um ein einzelnes asymmetrisches Kohlenstoffatom — und zwar um das der Carboxylgruppe benachbarte — unterschieden sind. In der That hat man bereits in mehreren Fällen diese Folgerung der Theorie bestätigt gefunden[1]. Das erste Beispiel dieser Art bot die *l*-Arabinose (eine Pentose), welche durch Anlagerung von Blausäure zwei im bezeichneten Sinne isomere Hexonsäuren, *l*-Mannonsäure und *l*-Gluconsäure, entstehen lässt.

Diese beiden Säuren nun — *l*-Gluconsäure und *l*-Mannonsäure —, die sich ihrer gleichzeitigen Bildung zufolge nur durch die räumliche Anordnung in Bezug auf das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom unterscheiden, können in einander theilweise umgewandelt werden, wenn man sie mit Chinolin auf 140° erhitzt; ob man von der Gluconsäure oder von der Mannonsäure ausgeht, so erhält man durch diese Operation ein Gemenge der beiden Säuren, indem unter dem Einfluss der höheren Temperatur (vgl. ähnliche Verhältnisse bei den stereoisomeren Weinsäuren S. 807, 810) in einer Anzahl von Molecülen eine Umlagerung eintritt, die in Bezug auf das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom die entgegengesetzte Anordnung herbeiführt, bis schliesslich ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Isomeren hergestellt ist. Eine solche Umwandlung ist noch in mehreren Fällen bei Aldonsäuren und ähnlichen Säuren durch Erhitzen mit Chinolin oder anderen organischen Basen (Pyridin, Strychnin etc.) ausgeführt worden; man nimmt auch in den übrigen Fällen — gestützt auf die Analogie mit dem Uebergang von Gluconsäure und Mannonsäure in einander und auf andere Verhältnisse (vgl. Kap. 35, Zuckerarten) — an, dass die herbeigeführte Veränderung ebenfalls in der Umkehrung der Anordnung in Bezug auf das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom besteht.

Solche Verbindungen, welche sich nur durch den entgegengesetzten Charakter e i n e s asymmetrischen Kohlenstoffatoms bei gleichbleibendem Charakter der übrigen asymmetrischen Kohlenstoffatome unterscheiden, müssen chemisch durchaus different sein, wenigstens in solchem Grade, wie man es überhaupt bei nahestehenden Gliedern einer und derselben Körperklasse erwarten kann. Denn die nähere Betrachtung ihrer Formeln — namentlich am Modell — lehrt, dass die Gruppirung der einzelnen

[1] Vgl. E. Fischer, Ann. **270**, 64 (1892).

Atome in ihren Molecülen einen für jeden Fall durchaus verschiedenen Gleichgewichtszustand bedingt. Demzufolge unterscheiden sie sich denn auch thatsächlich wesentlich von einander in Schmelzpunkt, Löslichkeit, optischem Drehungsvermögen (— aber nicht etwa in dem Sinne, dass sie einander gerade optisch entgegengesetzt sind —), in der Leichtigkeit der Lactonbildung etc.

Es ist daher auch bei Processen, welche die gleichzeitige Entstehung zweier derartig isomerer Verbindungen möglich erscheinen lassen, die Bildung der einen Verbindung keineswegs ebenso wahrscheinlich, wie diejenige der isomeren Verbindung; und die Verhältnisse liegen mithin bei der Neubildung asymmetrischer Kohlenstoffatome durch synthetische Processe durchaus anders, je nachdem in der Ausgangssubstanz schon asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind (Fall A) oder nicht (Fall B). Im letzteren Falle (B) stehen die beiden Configurationen, deren Entstehung möglich ist, im Verhältniss der Enantiomorphie zu einander; sie repräsentiren denselben Gleichgewichtszustand; ihre Bildung ist daher gleich wahrscheinlich[1], und sie entstehen daher thatsächlich stets, wie schon im allgemeinen Theil (S. 82) hervorgehoben ist, in gleichen Mengen. In dem oben zur Besprechung stehenden Falle A dagegen ist es nicht nur denkbar sondern sogar wahrscheinlich, dass die Tendenz zur Bildung der einen Configuration grösser ist als diejenige zur Bildung der stereoisomeren Verbindung, dass daher eine Verbindung in überwiegender Menge — eventuell auch ausschliesslich (vgl. Mannoheptonsäure S. 785) — durch die Reaction entsteht; die Beobachtungen zeigen in der That, dass in solchen Fällen die beiden Reactionsprodukte keineswegs in gleichen Mengen gebildet werden. Während im Falle B die Bildung genau gleicher Mengen der Isomeren als ein theoretisches Postulat erscheint, würde sie im Falle A vom Standpunkt der Theorie nur als ein Zufall zu betrachten sein, und die vorliegenden Thatsachen schliessen sich den Ergebnissen der Speculation in jeder Beziehung an.

Von dem Verhältniss, das zwischen zwei Isomeren solcher Art, wie *l*-Gluconsäure und *l*-Mannonsäure, besteht, sind demnach die Beziehungen zweier Verbindungen, die in Bezug auf jedes einzelne asymmetrische Kohlenstoffatom entgegengesetzte Anordnung aufweisen, z. B.:

CO_2H	CO_2H
H—|—OH	OH—|—H
H—|—OH	OH—|—H
OH—|—H	H—|—OH
H—|—OH	OH—|—H
$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$

[1] Wenigstens so lange, als nicht etwa besondere physikalische Einflüsse die Entstehung der einen Configuration begünstigen sollten.

wohl zu unterscheiden. Zwei Isomere letzterer Art stehen in demselben Verhältniss zu einander, wie die optisch entgegengesetzten Modificationen von Verbindungen mit nur einem asymmetrischen Kohlenstoffatom (vgl. S. 80—82). Ihre Molecüle sind einander enantiomorph; sie verhalten sich wie Gegenstand und Spiegelbild, und daher besitzt die eine Verbindung ein genau ebenso grosses Drehungsvermögen nach rechts, wie die andere nach links; aber in den Molecülen beider Verbindungen herrscht derselbe Gleichgewichtszustand, und sie zeigen daher — abgesehen vom optischen Verhalten und der Krystallform — keine erheblichen Unterschiede. Man belegt sie daher auch mit dem gleichen Namen und unterscheidet die beiden „optischen Antipoden" nur durch Voransetzung der Buchstaben *d* und *l* — z. B. *d*-Gluconsäure und *l*-Gluconsäure. Die Bedeutung dieser Vorzeichen ist schon S. 609 erklärt; sie drücken nicht den Sinn des Drehungsvermögens für die Substanz selbst aus, sondern beziehen sich auf das Drehungsvermögen der correspondirenden Aldose. Wenn also eine der beiden Gluconsäuren als *d*-Gluconsäure bezeichnet wird, so wird damit nicht gesagt, dass sie die rechtsdrehende Modification ist, sondern dass sie aus einer rechtsdrehenden Aldose — der *d*-Glucose — durch Oxydation entsteht und in letztere durch Reduction wieder übergeführt werden kann.

Für derartige optisch gerade entgegengesetzte Modificationen besteht die Möglichkeit der Combination zu inactiven Modificationen, die mit dem Vorzeichen *i* bezeichnet werden. Allein nicht in allen Fällen ist eine Vereinigung der optischen Antipoden zu einer besonderen Modification beobachtet, zuweilen bilden sie mit einander nur ein inactives mechanisches Gemenge (vgl. Gulonsäuren, S. 782).

A. Polyoxymonocarbonsäuren, welche durch Umwandlung von mehrwerthigen Alkoholen oder Aldehydalkoholen entstehen.

Die **Dioxypropionsäure** $C_3H_6O_4 = CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$, gewöhnlich **Glycerinsäure** genannt, bildet das einfachste Glied dieser Gruppe. Man stellt sie durch Oxydation von Glycerin[1] dar und benutzt als Oxydationsmittel in der Regel Salpetersäure (vgl. S. 719); sie wird ferner aus der α-β-Dibrompropionsäure[2] $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CO_2H$ (vgl. S. 722) und aus der Chlormilchsäure[3] $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (vgl. S. 755) durch Behandlung mit Silberoxyd erhalten. Glycerinsäure bildet einen dicken Syrup, mischt sich mit Wasser und Alkohol, ist in Aether unlöslich; beim Aufbewahren der durch Abdampfen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade gewonnenen Säure scheiden sich nach und nach Krystalle eines Anhydrids $(C_3H_4O_3)_x$ ab, welches sich erst in mehr als 600 Th. kochenden Wassers löst, beim Kochen mit Wasser nur langsam, rascher beim Erhitzen mit Kalkmilch in die Säure zurückverwandelt

[1] Debus, Ann. **106**, 79 (1858). — Sokolow, ebenda, 95. — de la Rue u. Müller, Ann. **109**, 122 (1859). — Beilstein, Ann. **120**, 228 (1861). — Barth, Ann. **124**, 341 (1862). — Moldenhauer, Ann. **131**, 324 (1864). — Mulder, Ber. **9**, 1902 (1876). — Börnstein, Ber. **18**, 3357 (1885). — Lewkowitsch, Ber. **24c**, 653 (1891).

[2] Beckurts u. Otto, Ber. **18**, 238 (1885). [3] Frank, Ann. **206**, 348 (1880).

wird[1]. Bei höherem Erhitzen[2] bildet sich neben anderen Säuren Brenztraubensäure $CH_3\cdot CO\cdot CO_2H$, die reichlich beim Erhitzen von Glycerinsäure mit saurem schwefelsauren Kalium entsteht[3]:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H - H_2O = CH_2:C(OH)\cdot CO_2H = CH_3\cdot CO\cdot CO_2H$$

(vgl. S. 475—476). Die wichtige Verwandlung der Glycerinsäure durch Jodwasserstoff in β-Jodpropionsäure, welche zur Darstellung letzterer Säure benutzt wird, ist schon erwähnt (vgl. S. 712, 719). Durch Spaltpilze kann Glycerinsäure als Calciumsalz in Gährung versetzt werden[4]; als Hauptprodukte der verschiedenen Gährungen sind Alkohol, Ameisensäure und Essigsäure, als Nebenprodukt Bernsteinsäure beobachtet. — Unter den Salzen der Glycerinsäure wird häufig das Bleisalz $Pb(C_3H_5O_4)_2$, das in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich ist und harte Krystallkrusten bildet, zur Abscheidung und Charakterisirung benutzt. — Glycerinsäureäthylester[5] $C_3H_5O_4\cdot C_2H_5$ entsteht beim Erhitzen der Säure mit absolutem Alkohol auf 170—190°, ist eine zähe Flüssigkeit, siedet bei etwa 230—240°, besitzt bei 6° das spec. Gew. 1·193 und wird in Berührung mit Wasser schnell sauer.

Die aus Glycerin entstehende Glycerinsäure ist inactiv; durch auswählende Vergährung kann eine optisch active, und zwar rechtsdrehende, Glycerinsäure[6] daraus erhalten werden, deren Salze linksdrehend sind (vgl. Milchsäure, S. 752—753).

Zur Glycerinsäure in naher Beziehung — in der gleichen Beziehung wie Aethylenoxyd zu Glykol, Glycid zu Glycerin (vgl. S. 590) — steht die **Glycidsäure**[7] $C_3H_4O_3 = \underbrace{CH_2\cdot CH}_{O}\cdot CO_2H$ (Aethylenoxydcarbonsäure, Epihydrinsäure). Sie entsteht aus den beiden isomeren Chlormilchsäuren:

$$CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CO_2H \quad \text{und} \quad CH_2(OH)\cdot CHCl\cdot CO_2H,$$

deren erste S. 755 besprochen ist, deren zweite bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Akrylsäure sich bildet, durch Behandlung mit alkoholischem Alkali, ist flüssig, besitzt schwachen, an Fettsäuren erinnernden Geruch, löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Wasser, geht durch Erwärmen mit Wasser — selbst schon beim Stehen an feuchter Luft — in Glycerinsäure über und reagirt mit rauchender Salzsäure unter lebhafter Erwärmung und Bildung der β-Chlormilchsäure $CH_2Cl\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

Trioxybuttersäuren $C_4H_8O_5$. **Normale Trioxybuttersäure**[8] $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (Erythritsäure, Erythroglucinsäure) ist als Oxydationsprodukt von Erythrit (S. 604), Fructose $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2(OH)$ und

---

[1] Sokolow, Ber. **11**, 679 (1878).

[2] Moldenhauer, Ann. **131**, 336 (1864). — Böttinger, Ann. **196**, 92 (1878). Ber. **10**, 266 (1877).

[3] Erlenmeyer, Ber. **14**, 320 (1881).

[4] Fitz, Ber. **12**, 474 (1879); **13**, 1312 (1880); **16**, 844 (1883). — Frankland u. Frew, Journ. Soc. **59**, 81 (1891).

[5] Henry, Ber. **4**, 705 (1871).

[6] Lewkowitsch, Ber. **16**, 2720 (1883). — Frankland u. Frew, Journ. Soc. **59**, 96 (1891). — Tutton, ebenda, 233.

[7] Melikoff, Ber. **13**, 271. — Erlenmeyer u. Kinkelin, ebenda, 457. — Melikoff u. Zelinsky, Ber. **21**, 2052 (1888).

[8] Lamparter, Ann. **134**, 260 (1865). — Sell, Ztschr. Chem. **1866**, 12. — Börnstein u. Herzfeld, Ber. **18**, 3353 (1885). — Herzfeld u. Winter, Ber. **19**, 390 (1886). — Iwig u. Hecht, ebenda, 468.

Mannit beschrieben worden. — **Trioxyisobuttersäure**[1] $(CH_2 \cdot OH)_2CH(OH) \cdot CO_2H$ entsteht aus der Glycerose — dem ersten Oxydationsprodukt des Glycerins (vgl. S. 582) — durch die Cyanhydrinreaction als Hauptprodukt und bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 116°; ihre Constitution ergiebt sich daraus, dass sie durch Reduction in Isobuttersäure übergeführt werden kann; aus ihrer reichlichen Bildung darf man folgern, dass die Glycerose als Hauptbestandtheil Dioxyaceton $(CH_2 \cdot OH)_2CO$ enthält.

Tetraoxyvaleriansäuren oder **Pentonsäuren** $C_5H_{10}O_6$. Die **normalen Pentonsäuren** $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ sind die Oxydationsprodukte der Pentosen $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CHO$ und werden nach den ihnen entsprechenden Zuckerarten benannt. — *l*-**Arabonsäure**[2,3] entsteht aus *l*-Arabinose durch Oxydation; beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung erhält man einen Syrup, der beim Stehen über Schwefelsäure erstarrt und dann zum kleinen Theil aus freier Säure, zum grösseren Theil aus ihrem Lacton besteht; das Lacton krystallisirt aus Aceton in farblosen Nadeln, erweicht gegen 86°, schmilzt zwischen 95° und 98° und dreht nach links ($[\alpha]_D^{20}$ in etwa 10proc. wässriger Lösung = − 73·9°). Erhitzt man eine wässrige Arabonsäurelösung mit Pyridin auf 130°, so wird die Arabonsäure theilweise in die stereoisomere **Ribonsäure**[3] umgewandelt, welch letztere umgekehrt beim Erhitzen mit Pyridin theilweise in Arabonsäure übergeht (vgl. S. 772); die beiden Säuren lassen sich in Form ihrer Calciumsalze trennen, da arabonsaures Calcium sehr leicht krystallisirt und in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer löslich ist, während ribonsaures Calcium sehr leicht löslich ist und beim Verdunsten der Lösung als gummiartige Masse zurückbleibt; Ribonsäurelacton $C_5H_8O_5$ bildet farblose Prismen, schmilzt bei 72—76° und ist ebenfalls linksdrehend, aber viel schwächer als Arabonsäurelacton ($[\alpha]_D^{20}$ in etwa 10proc. wässriger Lösung = − 18·0°); durch Reduction entsteht aus dem Ribonsäurelacton die Ribose. — **Xylonsäure**[4] entsteht durch Oxydation von Xylose und liefert ein nicht krystallisirendes Calciumsalz.

Tetraoxycapronsäuren $C_6H_{12}O_6$. Eine normale Tetraoxycapronsäure (Methylpentonsäure) $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ ist die durch Oxydation von Rhamnose entstehende **Rhamnonsäure**[5], deren Lacton $C_6H_{10}O_5$ bei 150—151° schmilzt, in Wasser nnd Alkohol leicht, in Aether schwer löslich ist und nach links dreht.

Eine Tetraoxycapronsäure mit verzweigter Kohlenstoffkette:

$$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot \underset{\substack{|\\ CO_2H}}{C(OH)} \cdot CH_3$$

ist die **Saccharinsäure**[6], deren Calciumsalz aus Glucose und Fructose — daher auch aus dem Gemisch derselben, dem Invert-

---

[1] E. Fischer u. Tafel, Ber. **22**, 106 (1889).

[2] R. W. Bauer, J. pr. [2] **30**, 379 (1884); **34**, 46 (1886). — Kiliani, Ber. **19**, 3031 (1886); **20**, 345 (1887); **22**, 3006 (1888). — Allen u. Tollens, Ann. **260**, 312 (1890). — Wohl, Ber. **26**, 744 (1893).

[3] E. Fischer u. Piloty, Ber. **24**, 4214 (1892).

[4] Allen u. Tollens, Ann. **260**, 306 (1890).

[5] Will u. Peters, Ber. **21**, 1813 (1888). — Schnelle u. Tollens, Ber. **23**, 2992 (1890). Ann. **271**, 68 (1892).

[6] Péligot, Ber. **13**, 196 (1880). Compt. rend. **90**, 1141 (1880). — Scheibler, Ber. **13**, 2212 (1880). — Kiliani, Ber. **15**, 701, 2953 (1882); **17**, 1302 Anm. (1884). Ann. **218**, 361 (1883). — C. Liebermann u. Scheibler, Ber. **16**, 1821 (1883). — Hermann u. Tollens, Ber. **18**, 1333 (1885). — Walden, Ber. **24**, 2028 (1891). — Schnelle u. Tollens, Ann. **271**, 66 (1892).

zucker, — durch einen sehr eigenthümlichen und noch nicht klargelegten Zersetzungsprocess beim Kochen oder besser beim längeren Stehen ihrer wässrigen Lösung mit überschüssigem Kalkhydrat sich in reichlicher Menge bildet. Zerlegt man das Calciumsalz mit der entsprechenden Menge Oxalsäure, so erhält man eine Lösung von Saccharinsäure; beim Kochen derselben oder beim Eindampfen geht die Säure indess grösstentheils in das „**Saccharin**" genannte Lacton:

$$\begin{array}{l} CH_2(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot C(OH)\cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad O\text{———————}CO \end{array}$$

über, welches grosse Krystalle bildet, bitter schmeckt, bei 161° schmilzt, sublimirbar ist und nach rechts dreht ($[\alpha]_D$ in 10proc. Lösung anfänglich = + 94·2°, nach mehrtägigem Stehen = + 88·7°); 100 Th. Wasser lösen bei 15° 13 Th. Saccharin; beim Kochen oder Stehen der Lösung geht ein Theil des Saccharins in Saccharinsäure über. Die Constitution der Saccharinsäure bezw. des Saccharins ergiebt sich aus ihrem Verhalten bei der Reduction und Oxydation. Da durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor aus Saccharin zunächst α-γ-Dimethylbutyrolacton

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\CO\end{array}\right. \\ \quad\; | \\ \quad\; O\text{——————} \end{array}$$

(S. 763), durch weitere Reduction Methylpropylessigsäure

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\CO_2H\end{array}\right.$$

gewonnen wird, muss mit der Carboxylgruppe die Kette:

$$C\text{—}C\text{—}C\text{—}C\diagup C$$

verbunden sein; der empirischen Zusammensetzung zufolge müssen vier dieser Kohlenstoffatome hydroxylirt, das fünfte hydroxylfrei sein. Da nun ferner bei der Oxydation mit Silberoxyd Essigsäure und Glykolsäure als Spaltungsprodukte beobachtet werden, so müssen sich im Molecül die Methylgruppe und die Gruppe $-CH_2(OH)$ finden; es bleiben demnach zur Wahl die beiden Saccharinsäureformeln:

$$\text{I}\quad CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CH_2(OH))\cdot CO_2H \quad\text{und}\quad \text{II}\quad CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H.$$

Nun geht die einbasische Saccharinsäure $C_6H_{12}O_6$ durch Oxydation mit Salpetersäure in zweibasische Saccharonsäure $C_6H_{10}O_7$ über — offenbar, indem die Gruppe $-CH_2(OH)$ in $-CO\cdot OH$ verwandelt wird; von den beiden Saccharonsäureformeln:

$$\text{I}\quad CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CO_2H)\cdot CO_2H \quad\text{und}\quad \text{II}\quad CO_2H\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H$$

wird nun die erste ausgeschlossen, die zweite dagegen bestätigt durch den Befund, dass aus Saccharonsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor α-Methylglutarsäure $CO_2H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (S. 676) gebildet wird.

Mit der Saccharinsäure bezw. dem Saccharin isomer sind Isosaccharinsäure bezw. **Isosaccharin**[1,2] (Schmelzpunkt 95°; $[\alpha]_D$ in 10proc. wässriger Lösung = + 63·0°) und Metasaccharinsäure bezw. **Metasaccharin**[2,3] (Schmelzpunkt 141—142°; $[\alpha]_D$ in 10proc. wässriger Lösung = − 46·7°), welche neben einander aus Milchzucker durch Einwirkung von Kalkhydrat entstehen. Für die Isosaccharinsäure ist die Structurformel:

---

[1] Cuisinier, Bull. **38**, 512 (1882). — Kiliani, Ber. **18**, 631, 2514 (1885). — Walden, Ber. **24**, 2028 (1891).

[2] Schnelle u. Tollens, Ann. **271**, 66, 67 (1892).

[3] Kiliani, Ber. **16**, 2625 (1883); **18**, 642 (1885).

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(OH)\begin{cases}CH_2(OH)\\ CO\cdot OH\end{cases}$$

sehr wahrscheinlich gemacht, während in der Metasaccharinsäure eine normale Kohlenstoffkette anzunehmen ist.

Um Verwechslungen vorzubeugen, sei darauf hingewiesen, dass bedauerlicher Weise der Name Saccharin auch einer Substanz der aromatischen Reihe (vgl. Bd. II) ertheilt ist, die in ihrer Constitution nicht die geringste Beziehung zu den eben besprochenen Verbindungen hat.

Die **stereoisomeren normalen Pentaoxycapronsäuren oder Hexonsäuren** $C_6H_{12}O_7 = CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ sind von besonderem Interesse wegen ihrer Beziehungen zu den wichtigsten Zuckerarten; aus den Aldopentosen $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$ entstehen sie durch die Cyanhydrinreaction, aus den Aldohexosen $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$ durch Oxydation.

1. **Gluconsäuren und Mannonsäuren.** *d*-Gluconsäure[1] ist das Oxydationsprodukt des Traubenzuckers (*d*-Glucose) und kann in letzteren wieder durch Reduction mit Natriumamalgam übergeführt werden. Beim Verdampfen ihrer wässrigen Lösung erhält man einen farblosen Syrup, aus welchem nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade und mehrtägigem Aufbewahren über Schwefelsäure sich das Lacton $C_6H_{10}O_6$ in Krystallen abscheidet; letzteres schmilzt nicht ganz constant zwischen 130° und 135°, ist in heissem Alkohol recht leicht löslich und dreht nach rechts ($[\alpha]_D$ in 10proc. wässriger Lösung 10 Minuten nach dem Auflösen $= + 61\cdot 6^0$). Gluconsaures Calcium krystallisirt in blumenkohlähnlichen Aggregaten und ist, bei 100° getrocknet, wasserfrei; 100 Th. Wasser lösen bei 15° 3·3 Th. des wasserfreien Salzes. Die normale Structur der Gluconsäure ergiebt sich daraus, dass sie durch Jodwasserstoff zu normalem Caprolacton bezw. normaler Capronsäure reducirt wird, die Gegenwart von fünf alkoholischen Hydroxylgruppen daraus, dass der Gluconsäureäthylester, wie auch das Gluconsäurenitril, ein Pentaacetylderivat liefert.

d-Mannonsäure[2] ist das Oxydationsprodukt der *d*-Mannose. Beim Eindampfen ihrer Lösung auf dem Wasserbade erhält man einen Syrup, der beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse des Lactons

[1] Hlasiwetz u. Habermann, Ann. **155**, 120 (1870). — Hlasiwetz, Ann. **158**, 253 (1871). — Habermann, Ann. **162**, 297 (1872); **172**, 11 (1874). — Grieshammer, Jb. **1879**, 852. — Hoenig, ebenda 666, 819. — Kiliani, Ann. **205**, 182 (1880). — Herzfeld, Ann. **220**, 335 (1883); **245**, 27 (1888). — Kiliani u. Kleemann, Ber. **17**, 1296 (1884). — Volpert, Ber. **19**, 2621 (1886). — Boutroux, Compt. rend. **91**, 236 (1880); **104**, 369 (1886). — Heffter, Ber. **22**, 1049 (1889). — E. Fischer u. Passmore, ebenda 2730. — E. Fischer, Ber. **23**, 800, 2625 (1890). — Schnelle u. Tollens, ebenda 2991. — Wohl, Ber. **26**, 732 (1893).

[2] E. Fischer u. Hirschberger, Ber. **22**, 3219 (1889). — E. Fischer, Ber. **23**, 800 (1890).

erstarrt; letzteres bildet farblose glänzende Nadeln, schmilzt zwischen 149° und 153°, löst sich ziemlich schwer in heissem Alkohol und dreht nach rechts ($[\alpha]_D$ in 12proc. wässriger Lösung = + 53·8°).

d-Gluconsäure und *d*-Mannonsäure können durch Erhitzen mit Chinolin in einander übergeführt werden (S. 772); in ihrer Constitution unterscheiden sie sich durch die räumliche Anordnung in Bezug auf das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom.

Die beiden optischen Antipoden der *d*-Gluconsäure und *d*-Mannonsäure entstehen neben einander bei der Anwendung der Cyanhydrinreaction auf die Arabinose (vgl. S. 771—772). Aus dem Gemisch kann man zunächst die *l*-Mannonsäure leicht in Folge der grösseren Krystallisationsfähigkeit ihres Lactons abscheiden, aus dem dann bleibenden Rest dann die *l*-Gluconsäure durch Krystallisation ihres Calciumsalzes isoliren. Die *l*-Gluconsäure[1] ist der *d*-Gluconsäure äusserst ähnlich — so liefert sie ein Phenylhydrazid, das, ebenso wie dasjenige der *d*-Gluconsäure, bei raschem Erhitzen gegen 200° schmilzt; sie unterscheidet sich von ihr dadurch, dass sie optisch entgegengesetzt ist (festgestellt für das Calciumsalz und das Lacton); durch Reduction liefert sie *l*-Glucose, durch Oxydation *l*-Zuckersäure. Die *l*-Mannonsäure[2] ist wiederum der *d*-Mannonsäure äusserst ähnlich, aber optisch entgegengesetzt; für die Hydrazide beider Säuren wurde bei raschem Erhitzen der Schmelzpunkt 214—216°, für das *l*-Mannonsäurelacton der Schmelzpunkt 146—151° gefunden; durch Reduction liefert *l*-Mannonsäure die *l*-Mannose, durch Oxydation *l*-Mannozuckersäure; auch an dieser Säure ist die normale Structur durch Reduction mit Jodwasserstoff zu normaler Capronsäure nachgewiesen. Ueber die Ueberführbarkeit von *l*-Gluconsäure und *l*-Mannonsäure in einander vgl. S. 772.

Durch Combination der optisch entgegengesetzten activen Modificationen können die inactiven Modificationen erhalten werden. *i*-Gluconsäure[3] unterscheidet sich von der *d*- und *l*-Gluconsäure durch den niedrigeren Schmelzpunkt (188—190°) ihres Hydrazids und durch die bedeutend geringere Löslichkeit ihres Calciumsalzes in kochendem Wasser. *i*-Mannonsäure[4] liefert ein Hydrazid, welches höher (bei etwa 230°) als dasjenige der Componenten schmilzt, ein Lacton vom Schmelzpunkt 149—155° und ebenfalls ein beträchtlich schwerer lösliches Calciumsalz. Für die Synthese der Zuckerarten ist letztere Säure von besonderer Wichtigkeit gewesen. Denn sie kann einerseits aus synthetischem Material hergestellt werden, indem man den synthetischen α-Akrit oder *i*-Mannit (vgl. S. 609) durch Oxydation zunächst in *i*-Mannose, dann in *i*-Mannonsäure überführt:

[1] E. Fischer, Ber. **23**, 2611 (1890).

[2] Kiliani, Ber. **19**, 3033 (1886); **20**, 339 (1887). — E. Fischer u. Passmore, Ber. **22**, 2732 (1889). — E. Fischer, Ber. **23**, 373, 2616, 2627 (1890).

[3] E. Fischer, Ber. **23**, 2617 (1890). [4] E. Fischer, ebenda, 376, 2618.

$$\begin{array}{ccccc} CH_2\cdot OH & & CHO & & CO_2H \\ | & & | & & | \\ \{CH\cdot OH\}_4 & \longrightarrow & \{CH\cdot OH\}_4 & \longrightarrow & \{CH\cdot OH\}_4. \\ & & | & & | \\ CH_2\cdot OH & & CH_2\cdot OH & & CH_2\cdot OH \end{array}$$

Sie kann andererseits in ihre Componenten — *d*- und *l*-Mannonsäure — gespalten werden; verwandelt man sie nämlich in das Strychninsalz und kocht letzteres mit absolutem Alkohol aus, so bleibt das schwerer lösliche Strychninsalz der *l*-Mannonsäure zurück, während das leichter lösliche Salz der *d*-Mannonsäure in Lösung geht; auf Grund dieses Verhaltens können die beiden activen Componenten aus der inactiven Modification wieder in reinem Zustand abgeschieden werden; sie selbst wie alle durch Umwandlung aus ihnen hervorgehenden Verbindungen — z. B. *d*- und *l*-Gluconsäure — sind damit der Synthese zugänglich gemacht.

2. **Gulonsäuren.** Wenn in einem Molecül vier asymmetrische Kohlenstoffatome, von denen jedes mit H und OH verbunden ist, mit einander zusammenhängen, und die an den Enden der Kette noch verfügbaren Valenzen durch zwei gleichartige Radicale X befriedigt sind:

$$\underset{}{X}-\underset{1.}{CH(OH)}\cdot\underset{2.}{CH(OH)}\cdot\underset{3.}{CH(OH)}\cdot\underset{4.}{CH(OH)}-X,$$

so kann man in Bezug auf die räumliche Bindungsart der Radicale X unter den verschiedenen Configurationen, welche die Mittelgruppe $-\{CH\cdot OH\}_4-$ annehmen kann, — es giebt deren zehn (vgl. in Kap. 35 die Tabelle Nr. 43, Columne *D*) — zwei Hauptfälle unterscheiden. Es kann die räumliche Gruppirung um die Kohlenstoffatome 1 bis 4 entweder derart sein, dass man, wenn das Modell zwischen dem Kohlenstoffatom 2 und 3 aus einander geschnitten wird, und die beiden Hälften in correspondirender Stellung neben einander gestellt werden, von beiden Hälften durchaus den gleichen Anblick hat; in diesem Falle (*A*) sind die beiden Radicale X, wie sie structurell gleichwerthig sind, auch räumlich durchaus gleichartig gebunden; wenn mithin ein Radical X durch ein davon verschiedenes Radical Y ersetzt wird, so wird es gleichgültig sein, ob das Radical Y an das Kohlenstoffatom 1 oder 4 tritt[1]. Oder aber die Configuration des Molecüls kann derart sein, dass die beiden Molecülhälften nicht einander gleichgebaut sind; in diesem Falle (*B*) sind die beiden Radicale X demnach räumlich nicht gleichartig gebunden, und es ist nicht gleichgültig, welches derselben durch Y ersetzt wird; vielmehr sind dann die beiden Configurationen:

$$X-\underset{1.}{CH(OH)}\cdot\underset{2.}{CH(OH)}\cdot\underset{3.}{CH(OH)}\cdot\underset{4.}{CH(OH)}-Y$$

und

$$Y-\underset{1.}{CH(OH)}\cdot\underset{2.}{CH(OH)}\cdot\underset{3.}{CH(OH)}\cdot\underset{4.}{CH(OH)}-X$$

[1] Dem Fall *A* entsprechen in Columne *D* der Tabelle Nr. 43 (Kap. 35) die Configurationen + VI, − VI, + VII, − VII.

nicht mit einander zur Deckung zu bringen, entsprechen mithin zwei stereoisomeren Verbindungen.

Im letzteren Fall (*B*) kann man, wie eine nähere Betrachtung zeigt, wieder zwei Möglichkeiten unterscheiden. Die beiden Molecülhälften können entweder in der Art wie Gegenstand und Spiegelbild von einander differiren; dann werden auch die beiden Verbindungen:

$$\underset{}{X-}\underset{1.}{CH(OH)}\cdot\underset{2.}{CH(OH)}\cdot\underset{3.}{CH(OH)}\cdot\underset{4.}{CH(OH)}-Y$$

und

$$Y-\underset{1.}{CH(OH)}\cdot\underset{2.}{CH(OH)}\cdot\underset{3.}{CH(OH)}\cdot\underset{4.}{CH(OH)}-X$$

optische Antipoden sein (Fall ***B a***). Oder die beiden Molecülhälften der Verbindung:

$$X-CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)-X$$

sind überhaupt durchaus verschieden construirt, so dass sie weder identisch, noch enantiomorph sind; dann werden auch nach Ersatz eines Radicals X durch Y durchaus verschiedene, selbständige Stereoisomere entstehen, je nachdem der Ersatz am einen oder am anderen Ende der Kette erfolgt[1] (Fall ***B b***).

Eine derartige Isomerie (Fall *B b*) besteht zwischen den Gluconsäuren und den Gulonsäuren; man hat für X und Y die Radicale $-CH_2\cdot OH$ und $-CO_2H$ einzusetzen; es erhellt sofort, dass die Isomerie aufgehoben werden muss, wenn man durch Reactionen irgendwelcher Art die beiden endständigen Radicale einander gleichmacht — dass man also z. B. zu identischen Produkten kommen muss, wenn man die Gluconsäuren oder Gulonsäuren zu sechswerthigen Alkoholen (Sorbiten):

$$CH_2(OH)-CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)-CH_2(OH)$$

reducirt oder zu Tetraoxyadipinsäuren (Zuckersäuren):

$$CO_2H-CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)-CO_2H$$

oxydirt.

Man gelangt zur *d*-Gulonsäure[2] von der *d*-Gluconsäure aus, indem man letztere erst zur *d*-Zuckersäure — einer Tetraoxyadipinsäure — oxydirt, dann die *d*-Zuckersäure bezw. ihr Lacton wieder mit Natriumamalgam reducirt, wobei erst durch Reduction einer Carboxylgruppe eine Aldehydsäure — die Glucuronsäure —, dann durch weitere Reduction die den Gluconsäuren isomere *d*-Gulonsäure gebildet wird:

$$\underset{d\text{-Gluconsäure}}{\begin{matrix}CO_2H\\|\\\{CH\cdot OH\}_4\\|\\CH_2\cdot OH\end{matrix}} \longrightarrow \underset{d\text{-Zuckersäure}}{\begin{matrix}CO_2H\\|\\\{CH\cdot OH\}_4\\|\\CO_2H\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Glucuronsäure}}{\begin{matrix}CHO\\|\\\{CH\cdot OH\}_4\\|\\CO_2H\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{d-Gulonsäure}}{\begin{matrix}CH_2\cdot OH\\|\\\{CH\cdot OH\}_4.\\|\\CO_2H\end{matrix}}$$

[1] Dem Fall ***B a*** entsprechen in Columne *D* der Tabelle Nr. 43 die Configurationen +, – I und +, – VIII, dem Fall ***B b*** die Configurationen + II, III, – II, III, + IV, V und – IV, V.

[2] Thierfelder, Ztschr. f. physiol. Chem. **15**, 71 (1891). — E. Fischer u. Piloty, Ber. **24**, 525 (1891). — E. Fischer u. Curtiss, Ber. **25**, 1026 (1892).

Aus dem Umstand, dass das Endprodukt dieser Reactionsfolge von dem Ausgangsprodukt verschieden ist, ergiebt sich, dass die räumliche Anordnung der aus den vier Gruppen —CH(OH)— gebildeten Kette im Molecül der vier eben neben einander gestellten Verbindungen eine räumliche Ungleichwerthigkeit der beiden an den Enden der Kette verfügbar bleibenden Valenzen bedingt; man ersieht ferner daraus, dass bei der Reduction der *d*-Zuckersäure die aus der Gluconsäure übernommene Carboxylgruppe der Reduction anheimfällt, während die durch Oxydation der Gluconsäure erst gebildete Carboxylgruppe zunächst intact bleibt. Da ferner das Endprodukt auch verschieden ist von der dem Ausgangsprodukt optisch entgegengesetzten Verbindung (*l*-Gluconsäure), muss die räumliche Anordnung der Mittelgruppe $\{\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}\mathrm{H \cdot OH}\}_4$ in den obigen Verbindungen dem Fall *Bb* entsprechen, d. h. eine derartige sein, dass bei Inanspruchnahme der beiden restirenden Valenzen durch zwei ungleichartige Gruppen im einen oder anderen Sinne weder identische, noch enantiomorphe Configurationen zu Stande kommen. — *d*-Gulonsäure liefert ein bei 180—181° schmelzendes, besonders schön krystallisirendes Lacton, welches nach rechts dreht ($[\alpha]_D^{20}$ in etwa 10proc. wässriger Lösung = + 55·1°) und ein bei 147—149° schmelzendes Phenylhydrazid, das im Gegensatz zu den Hydraziden der Glucon-, Mannon- und Galactonsäure in heissem Wasser leicht löslich ist; durch Reduction geht sie in *d*-Gulose, durch Oxydation in *d*-Zuckersäure über.

l-Gulonsäure[1,2] würde zweifellos aus der *l*-Gluconsäure durch die gleichen Reactionen entstehen, die von der *d*-Gluconsäure zur *d*-Gulonsäure führen. Diese Reactionen sind indess nicht ausgeführt, da einerseits das Ausgangsmaterial sehr schwer zugänglich ist, da andererseits die *l*-Gulonsäure viel einfacher auf anderem Wege gewonnen werden kann. Sie bildet sich nämlich aus Xylose durch die Cyanhydrinreaction. Für das Lacton wurde der Schmelzpunkt 179—181°, für das Hydrazid der Schmelzpunkt 147—149°, für das Lacton das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$ in 9proc. wässriger Lösung = — 55·3° gefunden. *d*-Gulonsäurelacton und *l*-Gulonsäurelacton sind auch krystallographisch enantiomorph. Durch Reduction entsteht aus *l*-Gulonsäure *l*-Gulose, durch Oxydation *l*-Zuckersäure.

i-Gulonsäure[2]. Wenn man gleiche Mengen der optisch entgegengesetzten Gulonsäurelactone in wässriger Lösung zusammenbringt, so erhält man natürlich eine inactive Lösung; aus dieser Lösung schiesst indess beim Krystallisirenlassen nicht ein *i*-Gulonsäurelacton als einheitliche („racemische", vgl. S. 808) Modification, sondern ein Gemenge der Krystalle des *d*- und *l*-Gulonsäurelactons an, welche von einander durch das

---

[1] E. Fischer u. Stahel, Ber. **24**, 529 (1891).
[2] E. Fischer u. Curtiss, Ber. **25**, 1026 (1892).

Vorkommen gewisser hemiëdrischer Flächen zu unterscheiden sind und daher durch Auslesen getrennt werden können. Dagegen erhält man aus der gemischten Lösung der beiden Lactone durch Ueberführung in das Calciumsalz ein Salz, welches bei 15° 3—4mal so viel Wasser zur Lösung erfordert als die Salze der optisch activen Säuren, demnach als besondere Modification und nicht als Gemenge zu betrachten ist.

3. **Galactonsäuren und Talonsäure.** Auch für das Verständniss der Beziehungen der drei Galactonsäuren (*d*-, *l*- und *i*-) zu einander sind die eben angestellten allgemeinen Erwägungen (S. 780—781) von Wichtigkeit. Diese Säuren stellen ein Beispiel für den Fall *Ba* dar.

d-Galactonsäure[1] ist das Oxydationsprodukt der *d*-Galactose; beim Verdunsten ihrer Lösung über Schwefelsäure im Vacuum scheidet sich das Säurehydrat in kleinen Nädelchen ab; es kann in ein krystallisirbares, in wasserfreiem Zustand bei 90—92° schmelzendes Lacton übergeführt werden, das linksdrehend ist; das Calciumsalz $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$ krystallisirt mit 5 Mol. H_2O, von denen vier über Schwefelsäure entweichen; das Phenylhydrazid schmilzt bei raschem Erhitzen zwischen 200° und 205° und ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Durch Reduction mit Natriumamalgam ist Galactonsäure in Galactose, mit Jodwasserstoff in normales Caprolacton überführbar, durch Oxydation liefert sie Schleimsäure.

Die aus *d*-Galactonsäure durch Oxydation entstehende Schleimsäure

$$CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$$

ist nun optisch inactiv und zwar durch intramoleculare Compensation inactiv (vgl. die Begründung auf S. 820). Ihr Molecül besitzt eine dem Fall *Ba* (S. 781) entsprechende Configuration; würde man es in der Mitte theilen, so erhielte man zwei einander enantiomorphe Hälften, die sich daher in ihrer Wirkung auf das polarisirte Licht im Schleimsäuremolecül compensiren. So erklärt es sich, dass bei der Reduction der Schleimsäure (in Form des Lactons mit Natriumamalgam), indem jede der beiden Carboxylgruppen in ebensoviel Schleimsäuremolecülen zum Angriffspunkt der Reduction wird, gleiche Mengen der beiden optisch entgegengesetzten einbasischen Säuren:

$$\underset{}{CO_2H} \cdot \underset{1.}{CH(OH)} \cdot \underset{2.}{CH(OH)} \cdot \underset{3.}{CH(OH)} \cdot \underset{4.}{CH(OH)} \cdot CH_2(OH)$$

$$CH_2(OH) \cdot \underset{1.}{CH(OH)} \cdot \underset{2.}{CH(OH)} \cdot \underset{3.}{CH(OH)} \cdot \underset{4.}{CH(OH)} \cdot CO_2H$$

gebildet werden. Es wird demnach durch die Reactionsfolge:

$$\begin{matrix} CO_2H \\ | \\ \{CH(OH)\}_4 \\ | \\ CH_2(OH) \end{matrix} \xrightarrow{\text{(Oxydation)}} \begin{matrix} CO_2H \\ | \\ \{CH(OH)\}_4 \\ | \\ CO_2H \end{matrix} \xrightarrow{\text{(Reduction)}} \underbrace{\begin{matrix} CO_2H \\ | \\ \{CH(OH)\}_4 \\ | \\ CH_2(OH) \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2(OH) \\ | \\ \{CH(OH)\}_4 \\ | \\ CO_2H \end{matrix}}$$

[1] BARTH u. HLASIWETZ, Ann. **122**, 96 (1862). — HLASIWETZ, Ann. **158**, 253 (1871). — KILIANI, Ber. **13**, 2307 (1880); **14**, 651, 2529 (1881); **18**, 1551 (1885). — E. FISCHER u. PASSMORE, Ber. **22**, 2731 (1889). — SCHNELLE u. TOLLENS, Ber. **23**, 2991 (1890). Ann. **271**, 81 (1892). — E. FISCHER, Ber. **23**, 935 (1890).

die *d*-Galactonsäure in *i*-Galactonsäure[1], deren Lacton nicht ganz constant bei 122—125° ohne Zersetzung schmilzt und sich als optisch inactiv erweist, verwandelt. Die *i*-Galactonsäure kann durch Krystallisation des Strychninsalzes in *d*-Galactonsäure und die ihr optisch entgegengesetzte *l*-Galactonsäure[2] gespalten werden.

Beim Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin auf 140—150° wird *d*-Galactonsäure theilweise in *d*-Talonsäure[3] umgewandelt, welch' letztere wieder umgekehrt unter denselben Bedingungen theilweise in Galactonsäure übergeht (vgl. S. 772); die beiden Säuren, die zu einander in analoger Beziehung wie Gluconsäure und Mannonsäure stehen, können als Cadmiumsalze getrennt werden, da galactonsaures Cadmium in kaltem Wasser schwer, talonsaures Cadmium leicht löslich ist; auch das Talonsäurehydrazid (Schmelzpunkt: gegen 155°) ist in Wasser viel löslicher als Galactonsäurehydrazid; Talonsäure liefert durch Reduction Talose, durch Oxydation Taloschleimsäure (S. 820—821).

Eine **normale Pentaoxyoenanthsäure** oder **Methylhexonsäure** $C_7H_{14}O_7 = CH_3 \cdot \{CH \cdot OH\}_5 \cdot CO_2H$ ist die **Rhamnohexonsäure**[4] (Isodulcitcarbonsäure, Rhamnosecarbonsäure), welche aus der Rhamnose durch die Cyanhydrinreaction entsteht, beim Abdampfen ihrer Lösung ein Lacton $C_7H_{12}O_6$ (Schmelzpunkt: 169°, $[\alpha]_D^{20}$ in 10proc. wässriger Lösung = + 83·8°) liefert und von Jodwasserstoff und Phosphor zu normaler Oenanthsäure reducirt wird. — Durch Reduction mit Natriumamalgam liefert sie einen Zucker, der durch die Cyanhydrinreaction (vgl. S. 769) nun in **Rhamnoheptonsäure**[5] $C_8H_{16}O_8 = CH_3 \cdot \{CH \cdot OH\}_6 \cdot CO_2H$ (Schmelzpunkt des Lactons 158—160°, $[\alpha]_D^{20}$ in 10proc. wässriger Lösung = + 55·6°) verwandelt werden kann. — Durch die gleichen Reactionen ist man endlich noch zur **Rhamnooctonsäure**[6] $C_9H_{18}O_9 = CH_3 \cdot \{CH \cdot OH\}_7 \cdot CO_2H$ (Schmelzpunkt des Lactons 171—172°, $[\alpha]_D^{20}$ in 5proc. wässriger Lösung = − 50·8°) aufgestiegen.

Die **stereoisomeren normalen Hexaoxyoenanthsäuren** oder **Heptonsäuren** $C_7H_{14}O_8 = CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ sind ebenfalls wieder für die Kenntniss der Zuckergruppe — und zwar einerseits bei den Untersuchungen über die Structur der wichtigsten Zuckerarten, andererseits bei den Versuchen zur Synthese höherer Zuckerarten — von grösster Wichtigkeit geworden. Sie entstehen aus den Aldohexosen durch die Cyanhydrinreaction; und zwar ist aus den S. 771—772 entwickelten Gründen im Allgemeinen die gleichzeitige Bildung zweier stereoisomerer Säuren zu erwarten. Wenn nun aus einer derart gebildeten einbasischen Säure von der Zusammensetzung $C_7H_{14}O_8$, deren Formel sich dieser Zusammensetzung zufolge zunächst in $C_6H_7\begin{cases}CO_2H\\(OH)_6\end{cases}$ auflösen lässt, durch Reduction mit Jodwasserstoff nor-

[1] E. Fischer u. Hertz, Ber. **25**, 1252 (1892). [2] ebenda, 1258.

[3] E. Fischer, Ber. **24**, 3622 (1891).

[4] E. Fischer u. Tafel, Ber. **21**, 1658, 2174 (1888). — Will u. Peters, ebenda, 1815. — E. Fischer u. Piloty, Ber. **23**, 936, 3104 (1890).

[5] E. Fischer u. Piloty, Ber. **23**, 3106 (1890). [6] ebenda, 3109, 3827.

males Heptolacton oder normale Oenanthsäure gewonnen wird, so ist damit eben für jene Säure die Structur einer normalen Hexaoxyoenanthsäure:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$$

und für das zu ihrer Darstellung benutzte Ausgangsprodukt die Structur:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$$

erwiesen; bei diesem Schluss wird nur die wenig anfechtbare und durch viele Erfahrungen gestützte (vgl. S. 578—579) Voraussetzung gemacht, dass sich an keinem Kohlenstoffatom der Kette mehrere Hydroxylgruppen befinden. Dieser von Kiliani ersonnene und von ihm experimentell ausgearbeitete Constitutionsbeweis ist für die Glucosecarbonsäure, Mannosecarbonsäure und Galactosecarbonsäure und damit für die entsprechenden Zuckerarten erbracht worden.

Für die Synthese höherer Zuckerarten sind diese Säuren anwendbar, da ihre Lactone durch Reduction mit Natriumamalgam in Aldoheptosen

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$$

übergehen, die ihrerseits wieder als Ausgangspunkte zu neuer Anwendung der Cyanhydrinreaction dienen können (vgl. S. 769).

Glucosecarbonsäuren oder ***d*-Glucoheptonsäuren**[1,2,3,4] aus *d*-Glucose. Es entstehen neben einander aus *d*-Glucose die *α*-Glucoheptonsäure, welche ein bei 145—148° schmelzendes linksdrehendes Lacton liefert und durch Oxydation in eine inactive Pentaoxypimelinsäure (S. 822) übergeht, und die *β*-Glucoheptonsäure, deren Lacton bei 151—152° schmilzt und ebenfalls linksdrehend ist, welche aber durch Oxydation eine active Pentaoxypimelinsäure liefert; die *β*-Glucoheptonsäure wird durch Erhitzen mit Pyridin theilweise in *α*-Glucoheptonsäure verwandelt; über die Configuration der beiden Säuren vgl. Kap. 35. — Aus *d*-Mannose ist bisher nur eine ***d*-Mannosecarbonsäure**[2,3,5] oder ***d*-Mannoheptonsäure** — und zwar in einer Ausbeute von 87% der Theorie — erhalten worden (vgl. S. 773); sie bildet als Säurehydrat kleine Prismen, die bei 175° unter Gasentwickelung und Uebergang in das Lacton schmelzen; das Lacton schmilzt bei 148—150° und dreht nach links. Die entsprechende ***l*-Mannoheptonsäure**[6] und ***i*-Mannoheptonsäure**[6] sind aus *l*-Mannose bezw. *i*-Mannose dargestellt. — **Galactosecarbonsäure**[3,7] oder **Galaheptonsäure** (aus *d*-Galactose) schmilzt als Säurehydrat bei 145°, indem sie in ihr Lacton (Schmelzpunkt 149—150°) übergeht.

Eine **Heptonsäure mit verzweigter Kohlenstoffkette** dagegen stellt die aus der *d*-Fructose durch die Cyanhydrinreaction gebildete **Fructosecarbonsäure**[8] oder ***d*-Fructoheptonsäure** dar; denn diese Säure

[1] Kiliani, Ber. **19**, 767, 1128 (1886).
[2] E. Fischer u. Passmore, Ber. **22**, 2732 (1889).
[3] E. Fischer, Ber. **23**, 935 (1890). [4] E. Fischer, Ann. **270**, 64 (1892).
[5] E. Fischer u. Hirschberger, Ber. **22**, 370 (1889). — E. Fischer u. Passmore, Ber. **23**, 2226 (1890). — Hartmann, Ann. **272**, 190 (1892).
[6] Stanley-Smith, Ann. **272**, 182 (1892).
[7] Kiliani, Ber. **21**, 915 (1888). — Maquenne, Compt. rend. **106**, 286 (1888).
[8] Kiliani, Ber. **18**, 3070 (1885); **19**, 221, 1914 (1886). — Kiliani u. Düll, Ber. **23**, 449 (1890). — Düll, Ber. **24**, 348 (1891).

liefert bei der Reduction mit Jodwasserstoff ein Heptolacton und eine Heptylsäure, welche von den normalen Verbindungen verschieden sind; die so entstehende Heptylsäure konnte vielmehr mit einer Säure identificirt werden, die mittelst der Acetessigestersynthese (vgl. S. 307—308) durch successive Einführung von Methyl und Normalbutyl entsteht und demnach als Methylbutylessigsäure:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CO_2H}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_3$$

anzusprechen ist. Daraus folgt für die Fructosecarbonsäure die Structurformel:

$$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot \underset{\displaystyle CO_2H}{\underset{|}{C(OH)}} \cdot CH_2(OH)$$

und für die zu ihrer Darstellung benutzte Fructose die Formel eines Ketonalkohols (Ketose):

$$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_2(OH).$$

— Das Lacton der Fructosecarbonsäure schmilzt bei 126—130° und ist rechtsdrehend.

Höhere Aldonsäuren[1] sind von der *d*-Mannoheptonsäure und *α*-*d*-Glucoheptonsäure (s. S. 785) aus durch abwechselnde Reduction und Cyanwasserstoffanlagerung (vgl. S. 769) erhalten. *d*-**Mannooctonsäure** $OH \cdot CH_2 \cdot \{CH \cdot OH\}_6 \cdot CO_2H$ giebt ein bei 167—170° schmelzendes, linksdrehendes Lacton $C_8H_{14}O_8$, *d*-**Mannononsäure** $OH \cdot CH_2 \cdot \{CH \cdot OH\}_7 \cdot CO_2H$ ein bei 175—177° schmelzendes, ebenfalls linksdrehendes Lacton. — Bei den von der *α*-*d*-Glucoheptonsäure ausgehenden Synthesen ist die gleichzeitige Bildung zweier isomerer Säuren (vgl. S. 773) beobachtet worden. Aus *α*-Glucoheptose entsteht durch Anlagerung von Blausäure stets als Hauptprodukt *α*-**Glucooctonsäure** (das Lacton schmilzt bei 145—147° und ist rechtsdrehend), als Nebenprodukt — und zwar in steigender Menge mit höherer Temperatur — *β*-**Glucooctonsäure** (das Lacton schmilzt bei 186—188° und ist rechtsdrehend). Ebenso entstehen aus *α*-Glucooctose zwei **Glucononsäuren**, von denen indess nur die leichter isolirbare genauer untersucht ist.

B. Polyoxy-monocarbonsäuren, welche aus ungesättigten Monocarbonsäuren durch Additionsreactionen hervorgehen.

Von theoretischem Interesse ist in der Chemie dieser Säuren wieder die Frage nach dem gegenseitigen Verhältniss der gesättigten Dioxysäuren, welche den stereoisomeren Gliedern der Oelsäurereihe entsprechen. Die theoretischen Forderungen sind hier wieder ganz ähnliche, wie sie zuerst bei der Besprechung der Dihalogenbuttersäuren (S. 722 ff.) entwickelt wurden. Im einfachsten Falle also — bei der Crotonsäure und Isocrotonsäure — müssen wir erwarten, dass der Crotonsäure sowohl wie der Isocrotonsäure je eine stereoisomere *α*-*β*-**Dioxybuttersäure** $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (Methylglycerinsäure) entspricht — eine Forderung, die in der That durch die Beobachtungen[2] bestätigt wird.

---

[1] E. Fischer u. Passmore, Ber. **23**, 2233, 2236 (1890). — E. Fischer, Ann. **270**, 64 (1892).

[2] Fittig u. Kochs, Ann. **268**, 7 (1891). — Vgl. ferner C. Kolbe, J. pr. [2] **25**, 390 (1882). — Melikoff, Ann. **234**, 197 (1886). — Melikoff u. Zelinsky, Ber. **21**, 2053 (1888). — Melikoff u. Petrenko-Krischenko, Ann. **266**, 358 (1891).

Feste Crotonsäure liefert durch Oxydation mit Permanganat eine Dioxybuttersäure, welche aus Wasser in langen prismatischen Krystallen mit 1 Mol. H_2O anschiesst, über Schwefelsäure verwittert und wasserfrei bei 74—75° schmilzt; 100 Th. der bei 15° gesättigten Lösung ihres Silbersalzes enthalten 1·4 Th. Salz. Isocrotonsäure dagegen liefert die Isodioxybuttersäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist; 100 Th. der bei 13·5° gesättigten Lösung ihres Silbersalzes enthalten 5·1 Th. Salz. Beide Säuren zeigen keine Neigung zur Lactonbildung; es kann daher keine der Säuren die Structurformel $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ besitzen, vielmehr ist beiden die gleiche Structurformel $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ beizulegen.

Analog sind die Beobachtungen für die höheren Paare vermuthlich stereoisomerer Säuren — Oelsäure und Elaïdinsäure, Erucasäure und Brassidinsäure.

Dioxystearinsäuren $C_{18}H_{36}O_4 = C_{17}H_{33}(OH)_2\cdot CO_2H$. Die Dioxystearinsäure aus Oelsäure[1] (durch Oxydation der Oelsäure mit Kaliumpermanganat oder aus Oelsäuredibromid durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd) krystallisirt in Täfelchen, schmilzt bei 136·5°, ist in Wasser unlöslich, in Aether und kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol leicht löslich. — Die Dioxystearinsäure aus Elaïdinsäure[2] schmilzt bei 99—100° und ist in Alkohol und Aether bedeutend leichter löslich. — Die Dioxystearinsäure aus Isoölsäure[3] schmilzt bei 77—78°.

Dioxybehensäuren $C_{22}H_{44}O_4 = C_{21}H_{41}(OH)_2\cdot CO_2H$. Die Säure aus Erucasäure[4] schmilzt bei 132—133°, diejenige aus Brassidinsäure[5] bei 98—99°.

Trioxystearinsäuren[6] $C_{18}H_{36}O_5 = C_{17}H_{32}(OH)_3\cdot CO_2H$ entstehen durch Oxydation von Ricinusölsäure und Ricinelaïdinsäure (vgl. S. 789—790).

Tetraoxystearinsäure[7,8] $C_{18}H_{36}O_6 = C_{17}H_{31}(OH)_4\cdot CO_2H$ (Sativinsäure) ist das Oxydationsprodukt der Linolsäure (S. 520); sie schmilzt bei 159—161°.

Hexaoxystearinsäuren[8,9] $C_{18}H_{36}O_8 = C_{17}H_{29}(OH)_6\cdot CO_2H$ (Linusinsäuren) (?) entstehen durch Oxydation der Linolensäure und Isolinolensäure (S. 521). Linusinsäure krystallisirt aus Wasser in mikroskopischen Nadeln und schmilzt bei 203°; Isolinusinsäure krystallisirt in prismatischen Nädeln, löst sich leicht in heissem Wasser und schmilzt bei 173—175°.

III. Hydroxylderivate der einbasischen ungesättigten Säuren.

Die Frage, ob es ungesättigte Oxysäuren giebt, deren Hydroxylgruppe an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom haftet, bietet ein erhebliches theoretisches Interesse dar. Nach den S. 475—476 gelegentlich der Be-

---

[1] Overbeck, Ann. **140**, 72 (1866). — A. Saytzeff, J. pr. [2] **31**, 541 (1885); **33**, 302 (1886). — Spiridonow, Ber. **21c**, 181 (1888). J. pr. [2] **40**, 243 (1889). — Gröger, Ber. **22**, 620 (1889).

[2] Saytzeff, J. pr. [2] **33**, 315 (1886).

[3] M., C. u. A. Saytzeff, J. pr. [2] **37**, 282 (1888).

[4] Hausknecht, Ann. **143**, 53 (1867). — Hazura, Monatsh. **9**, 469 (1888). — Hazura u. Grüssner, ebenda, 947. — Urwanzoff, J. pr. [2] **39**, 334 (1889).

[5] Grüssner u. Hazura, Monatsh. **10**, 196 (1889).

[6] Hazura u. Grüssner, Monatsh. **9**, 475 (1888); **10**, 198 (1889). — Dieff, J. pr. [2] **39**, 341 (1889). — Mangoldt, Monatsh. **13**, 326 (1892).

[7] Bauer u. Hazura, Monatsh. **7**, 223 (1886). — Hazura, Monatsh. **8**, 152 (1887); **9**, 188 (1888).

[8] A. Reformatzky, J. pr. [2] **41**, 541 (1890).

[9] Hazura, Monatsh. **7**, 638 (1886); **9**, 180 (1888). — Hazura u. Friedrich, Monatsh. **8**, 158 (1887).

sprechung ungesättigter Alkohole mitgetheilten Erfahrungen sollte man erwarten, dass derartige Säuren sehr unbeständig sind und, wenn sie überhaupt existiren, sich leicht in Aldehydsäuren bezw. Ketonsäuren umlagern, z. B.:

$$CH(OH):CH\cdot CO_2H \longrightarrow CHO\cdot CH_2\cdot CO_2H,$$
$$CH_3\cdot C(OH):CH\cdot CO_2H \longrightarrow CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H.$$

Nun wird aber gerade umgekehrt z. B. für den Acetessigester — eine Substanz, die zu den meistgebrauchten organischen Reagentien gehört, die ja auch schon oft als Hülfsmittel für Reactionen mancherlei Art erwähnt wurde, und die von den meisten Chemikern als Ester einer Ketonsäure:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$$

aufgefasst wird, — von einer Anzahl Forscher im Gegensatz zu der gebräuchlichen Anschauung die Formel eines Oxycrotonsäureesters:

$$CH_3\cdot C(OH):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$$

vertheidigt. Die Gründe für und wider diese Anschauung werden später (Kap. 39) angeführt werden; hier sei nur auf dieses Beispiel hingewiesen um anzudeuten, dass vielleicht einige der gewöhnlich als Ketonsäuren angesprochenen Verbindungen zu der Gruppe der ungesättigten Oxysäuren gehören könnten.

Mit grösserer Wahrscheinlichkeit dürfen Verbindungen, die ihrer Bildungsweise zufolge Derivate von 1·3 Aldehydsäuren sein könnten:

$$CHO-\underset{|}{CH}-CO_2H,$$

auf Grund der Beobachtungen über ihr Verhalten als Oxyakrylsäurederivate:

$$CH(OH)=\underset{|}{C}-CO_2H$$

angesprochen werden[1]; die Gründe dafür werden in Kap. 38 bei der Besprechung des sogenannten Formylessigesters angegeben werden.

Zweifellos existiren Alkylderivate derartiger Oxysäuren, was ja auch angesichts der Beständigkeit des Vinyläthyläthers etc. nicht überraschen kann. So entsteht z. B. aus α_2-Dibrompropionsäure durch Erhitzen mit alkoholischem Kali in Folge der Reactionen:

$$CH_3\cdot CBr_2\cdot CO_2K - HBr = CH_2:CBr\cdot CO_2K,$$
$$CH_2:CBr\cdot CO_2K + KO\cdot C_2H_5 = CH_2:C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2K + KBr$$

Aethoxyakrylsäure[2] $CH_2:C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$ (weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 110°). — Aus β-Chlorisocrotonsäure bezw. ihren Estern sind durch Einwirkung von Natriumalkylaten eine ganze Reihe von **Alkoxycrotonsäuren**[3] $CH_3\cdot C(O\cdot R):CH\cdot CO_2H$ bezw. Ester derselben gewonnen worden; die so erhaltene Aethoxycrotonsäure $CH_3\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2H$ z. B. krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 137·5° unter Gasentwickelung und wird beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Kohlensäure, Alkohol und Aceton gespalten; man erhält aus β-Chlorcrotonsäure die gleiche Aethoxycrotonsäure, hat daher unter den Versuchsbedingungen im einen oder im anderen Falle eine Umlagerung der labilen in die stabile stereoisomere Form anzunehmen. Dagegen ist die entsprechende Schwefelverbindung durch Einwirkung von Natriummercaptid auf β-Chlorcrotonsäure und β-Chlorisocrotonsäure in den beiden

[1] v. PECHMANN, Ber. **25**, 1040 (1892).

[2] OTTO, W. MERZ, HOLST, Ber. **23**, 1108 (1890).

[3] FRIEDRICH, Ann. **219**, 322 (1883). — KOLL, Ann. **240**, 312, 322, 324 (1888). — ENKE, Ann. **256**, 201 (1889). — Vgl. auch über Methoxymethakrylsäure (S. 793) KLEBER, Ann. **246**, 104 (1888).

stereoisomeren Modificationen erhalten worden; β-Thioäthylcrotonsäure[1] $CH_3 \cdot C(S \cdot C_2H_5):CH \cdot CO_2H$ schmilzt bei 112—113°, β-Thioäthylisocrotonsäure bei 91—92°; beide zerfallen beim Erhitzen in Kohlensäure und, wie zu erwarten, das gleiche Thioäthylpropylen $(CH_3)C(S \cdot C_2H_5):CH_2$.

Auch in Form von Lactonen scheinen derartige Oxysäuren beständig zu sein; wenigstens geht Lävulinsäure — eine Säure, welche gewöhnlich als Ketonsäure $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, von einigen Chemikern aber als Oxylacton

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \mid \qquad\quad \mid \\ OH\ O \text{———} CO \end{array}$$

aufgefasst wird, — bei sehr langsamer Destillation unter Wasserabspaltung fast glatt in zwei isomere Verbindungen $C_5H_6O_2$ über, deren Verhalten gut mit der Formel von **Angelicalactonen**[2] und der Bildungsgleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \mid \qquad\quad \mid \\ OH\ O \text{——} CO \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \cdot C:CH \cdot CH_2 \\ \mid \qquad\qquad \mid \\ \text{—} O \text{——} CO \end{array} \text{ oder } \begin{array}{l} CH_2:C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \mid \qquad\qquad \mid \\ O \text{———} CO \end{array}$$

Angelicalacton — Isoangelicalacton

übereinstimmt. Angelicalacton schmilzt bei +18—18·5°, siedet unter 25 mm Druck bei 51°, löst sich in 20—22 Th. Wasser von 15°, wird durch Pottasche wieder ausgefällt und durch Kochen mit Wasser in Lävulinsäure übergeführt; Isoangelicalacton erstarrt bei −17° noch nicht, siedet unter 25 mm Druck bei 83—84°, geht durch Destillation unter gewöhnlichem Druck partiell in das isomere Lacton über, ist mit Wasser mischbar, durch Pottasche daraus abscheidbar und gegen kochendes Wasser sehr beständig; beide Lactone liefern mit kaltem Barytwasser Lävulinsäure und fixiren in Schwefelkohlenstofflösung Brom. — Aus Dimethyllävulinsäure (Mesitonsäure) ist ein Dimethylangelicalacton[3] erhalten.

Ungesättigte α-Oxyderivate der Oelsäuren, deren Hydroxylgruppe nicht an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom haftet, entstehen aus ungesättigten Aldehyden durch die Cyanhydrinreaction[4], z. B. aus Crotonaldehyd $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CHO$ die α-Oxy-β-äthyliden-propionsäure $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

Ricinusölsäure[5] $C_{18}H_{34}O_3$, welche als Glycerid neben kleinen Mengen von Stearin den Hauptbestandtheil des Ricinusöls ausmacht, kann ihrer Zusammensetzung zufolge wie auch nach ihrem Verhalten als Oxyölsäure $C_{17}H_{32}(OH) \cdot CO_2H$ aufgefasst werden. Man erhält sie durch Verseifen des Ricinusöls und passende Reinigung als blendendweisse harte Krystallmasse, die bei Zimmertemperatur eben noch fest ist, bei +16—17° schmilzt und auch unter sehr stark vermindertem Druck nicht unzersetzt flüchtig ist. Als normal constituirte Säure erweist sie sich dadurch, dass durch Einwirkung von Jodwasserstoff aus ihr eine Säure $C_{18}H_{33}JO_2$ entsteht, die durch nascirenden Wasserstoff in gewöhnliche Stearinsäure übergeht; die Gegenwart einer Doppelbindung kann man aus dem Umstand schliessen, dass die Ricinusölsäure ein

---

[1] Autenrieth, Ann. **254**, 222 (1889).

[2] L. Wolff, Ann. **229**, 249 (1885); **264**, 229 (1891). Ber. **20**, 425 (1887).

[3] Pinner, Ber. **15**, 579 (1882). — Anschütz u. Gillet, Ann. **247**, 108 (1888). — Weidel u. Hoppe, Monatsh. **13**, 614 (1892). — Vgl. auch über das Verhalten der Aethyllävulinsäure bei der Destillation Thorne, Journ. Soc. **39**, 343 (1881).

[4] Lobry de Bruyn, Bull. **42**, 159 (1884). Rec. trav. chim. **4**, 221 (1885). — Johanny, Monatsh. **11**, 399 (1890).

[5] Saalmüller, Ann. **64**, 108 (1848). — Ulrich, Ztschr. Chem. **1867**, 545. — Claus u. Hassenkamp, Ber. **9**, 1916 (1876). — Krafft, Ber. **21**, 2730 (1888). — Hazura u. Grüssner, Monatsh. **9**, 475 (1888). — Dieff, J. pr. [2] **39**, 339 (1889). — Scheurer-Kestner, Compt. rend. **113**, 201 (1891). — Mangold, Monatsh. **13**, 326 (1892).

Molecül Brom fixirt und, mit Kaliumpermanganat oxydirt, Trioxystearinsäure liefert; die Gegenwart einer alkoholischen Hydroxylgruppe folgt aus der Acetylirbarkeit der Ricinusölsäure. Die tiefgreifenden Zersetzungen, welche die Ricinusölsäure beim Erhitzen mit Alkali und bei der Destillation ihres Glycerids erleidet, wurden als Darstellungsmethoden für secundären Octylalkohol (S. 167), Sebacinsäure (S. 678), Oenanthol (408—409) und Undecylensäure (S. 509) schon erwähnt. Erhitzt man ihr Bariumsalz im luftverdünnten Raum, so zersetzt sich der grösste Theil, indem Spaltung eintritt, und Methylhexylketon überdestillirt; aus dem rückständigen Bariumsalz kann die mit der Ricinusölsäure isomere **Ricinsäure**[1] $C_{18}H_{34}O_3$ isolirt werden, welche bei 81° schmilzt und unter 15 mm Druck bei ca. 250—252° fast unzersetzt destillirt. — Gegen salpetrige Säure verhält sich die Ricinusölsäure analog der Oelsäure und Erucasäure, sie wird in die isomere und höher (bei 52—53°) schmelzende **Ricinelaïdinsäure**[2] umgewandelt.

Rapinsäure[3] $C_{18}H_{34}O_3$ ist eine mit der Ricinusölsäure isomere flüssige Säure genannt worden, welche als Glycerid neben Erucin im Rüböl sich findet; zur Trennung von der Erucasäure benutzt man den Umstand, dass ihr Zinksalz $Zn(C_{18}H_{33}O_3)_2$ (Schmelzpunkt 78°) in kaltem gewöhnlichen (alkoholhaltigen) Aether ziemlich löslich, das erucasaure Zink dagegen fast unlöslich ist. Von der Ricinusölsäure unterscheidet sich die Rapinsäure dadurch, dass sie durch Behandlung mit salpetriger Säure nicht zum Erstarren gebracht wird.

Dreissigstes Kapitel.

Oxysäuren oder Alkoholsäuren II. Die Hydroxylderivate der mehrbasischen Säuren.

IV. Hydroxylderivate von Dicarbonsäuren.

A. Derivate der Malonsäure und der alkylirten Malonsäuren.

Die **Oxymalonsäure** $C_3H_4O_5 = CH(OH)\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H}$ ist **Tartronsäure** genannt worden, da sie zuerst durch Umwandlung der Weinsäure[4] — nämlich durch Selbstzersetzung der Nitroweinsäure (vgl. S. 806) in wässriger Lösung, wobei als intermediäres Produkt Dioxyweinsäure anzunehmen ist, — erhalten wurde. Die Tartronsäure und ihre eigentlichen Homologen $R \cdot C(OH)\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H}$ (**Alkyltartronsäuren**) können

---

[1] Krafft, Ber. **21**, 2736 (1888).

[2] Playfair, Ann. **60**, 322 (1846). — Bouis, Ann. ch. [3] **44**, 82 (1855). — Ulrich, Ztschr. Chem. **1867**, 548. — Krafft, Ber. **21**, 2735 (1888). — Grüssner u. Hazura, Monatsh. **10**, 198 (1889). — Mangold, ebenda, **13**, 329 (1892).

[3] Reimer u. Will, Ber. **20**, 2387 (1887).

[4] Dessaignes, Ann. **82**, 364 (1852); **89**, 339 (1854). — Vgl. auch Demole, Ber. **10**, 1788 (1877).

durch die folgenden, ihre Constitution beweisenden Reactionen gewonnen werden:

1. aus den Monohalogenderivaten der Malonsäure (vgl. S. 733—734) oder ihrer Homologen (bezw. aus den Estern der monohalogenirten Malonsäuren) durch Auswechselung des Halogens gegen Hydroxyl mittelst Silberoxyd[1] oder Barythydrat[2], z. B.:

$$CHBr\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix} + Ag \cdot OH = CH(OH)\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ \diagdown CO_2H\end{matrix} + AgBr;$$

2. aus α-Ketonsäuren durch die Cyanhydrinreaction[3], z. B.:

$$\underset{\text{Brenztraubensäure}}{CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H} \longrightarrow CH_3 \cdot C\begin{matrix}\diagup CN\\ (OH)-CO_2H\end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{Methyltartronsäure}}{CH_3 \cdot C\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ (OH) \cdot CO_2H.\end{matrix}}$$

Ihre nahen Beziehungen zu der Malonsäurereihe erweisen diese Säuren auch in ihrem Verhalten beim Erhitzen. Sie spalten Kohlensäure ab, um in einbasische α-Oxysäuren bezw. deren Anhydride überzugehen, z. B.:

$$CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CO_2H - CO_2 = CH_2(OH) \cdot CO_2H.$$

Tartronsäure[4-8] wird am besten aus Trichlormilchsäureester $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (vgl. S. 755) durch Erwärmen mit Natronlauge dargestellt; erwähnenswerth ist auch die Bildung geringer Mengen von Tartronsäure durch Oxydation des Glycerins (vgl. S. 582); sie krystallisirt aus Wasser in harten, glasglänzenden Prismen, die lufttrocken die Zusammensetzung $2C_3H_4O_5 + H_2O$ zeigen und im Exsiccator ihr Krystallwasser verlieren, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen auf 110—120°, schmilzt bei 185—187° unter Zersetzung in Kohlensäure, Wasser und Polyglykolid (S. 747) und ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich; K. = 0·107; ihr Diäthylester $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist flüssig und siedet bei 222—225°. — Methyltartronsäure[5] $C_4H_6O_5 = CO_2H \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO_2H$ (Isoäpfelsäure) bildet rhomboedrische Krystalle und schmilzt bei 138° unter Kohlensäureentwickelung. — Aethyltartronsäure[6-8] $C_5H_8O_5 = CO_2H \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot CO_2H$ schmilzt bei 98° unter beginnender Kohlensäureentwickelung, zersetzt sich bei 180° vollständig. — Isobutyltartronsäure[6] $C_7H_{12}O_5 = CO_2H \cdot C\begin{matrix}\diagup CO_2H\\ -OH\\ \diagdown CH \cdot CH(CH_3)_2\end{matrix}$ schmilzt bei 110—114° und wird ebenfalls bei 180° gespalten.

Diesen Säuren der Tartronsäurereihe, welche ihre Hydroxylgruppe an dem zwischen den beiden Carboxylgruppen befindlichen

[1] SCHMÖGER, J. pr. [2] **14**, 81 (1876). — PETRIEFF, Ber. **11**, 415 (1878).

[2] BISCHOFF u. HAUSDÖRFER, Ann. **239**, 126 (1887).

[3] BÖTTINGER, Ber. **14**, 87, 148, 729 (1881); **17**, 144 Anm. (1884).

[4] GRIMAUX, Ber. **10**, 903 (1877). — CONRAD u. BISCHOFF, Ann. **209**, 222 (1881). — M. FREUND, Ber. **17**, 786 (1884). — PINNER, Ber. **18**, 752, 2852 (1885). — OSTWALD, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 369 (1889).

[5] BÖTTINGER, Ber. **14**, 87, 148 (1881); **17**, 144 Anm. (1884). — SCHMÖGER, J. pr. [2] **14**, 77 (1876); **19**, 168 (1879); **24**, 38 (1881). — TANATAR, Ann. **273**, 40 (1892). — BRUNNER, Monatsh. **13**, 834 (1892).

[6] GUTHZEIT, Ann. **209**, 233, 238 (1881).

[7] BISCHOFF u. HAUSDÖRFER, Ann. **239**, 126 (1887). Ber. **24**, 2012 (1891).

[8] CONRAD u. BRÜCKNER, Ber. **24**, 2997 (1891).

Kohlenstoffatom, also in der α-Stellung zu beiden Carboxylgruppen enthalten, kann man solche Hydroxylderivate von Alkylmalonsäuren gegenüberstellen, deren Hydroxyl an ein Kohlenstoffatom des eingefügten Alkylrests gebunden ist und demnach sich in grösserer Entfernung von den Carboxylgruppen befinden kann. Man wird erwarten, dass wie bei den einbasischen Säuren so auch hier, wenn die Hydroxylgruppe die γ-Stellung zu den Carboxylgruppen inne hat, Lactonbildung eintreten wird; allein in Folge der Gegenwart von zwei Carboxylgruppen kann sich nicht ein neutrales Lacton bilden; vielmehr muss eine Verbindung entstehen, die zugleich Lacton und Carbonsäure ist. Die einfachste Säure dieser Art, die solche Verhältnisse zeigen kann, ist die Oxyäthylmalonsäure $CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)_2$; in der That entsteht aus dieser Säure unter Wasserabspaltung einer der einfachsten Repräsentanten aus der Klasse der **Lactonsäuren:**

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \qquad\qquad\quad | \\ OH \qquad\quad CO\cdot OH \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \qquad\qquad\quad | \\ O \text{———————} CO \end{array}$$

— die **α-Carbobutyrolactonsäure**[1] $C_5H_6O_4$. Zu dieser Säure gelangt man, indem man zunächst durch Combination von Aethylenbromid mit Malonsäureester den Ester einer Trimethylendicarbonsäure (Vinaconsäure, vgl. S. 501 und Bd. II) darstellt:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} + CH_2\!\begin{array}{l} \diagup CO_2\cdot C_2H_5 \\ \diagdown CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2\diagdown \\ | \qquad\; C \\ CH_2\diagup \end{array}\!\begin{array}{l} \diagup CO_2\cdot C_2H_5 \\ \diagdown CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} + 2HBr,$$

welche darauf durch Addition von Bromwasserstoff in Bromäthylmalonsäure verwandelt wird:

$$\begin{array}{l} CH_2\diagdown \\ | \qquad\; C \\ CH_2\diagup \end{array}\!\begin{array}{l} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{array} + HBr = Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\!\begin{array}{l} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO_2H \end{array};$$

letztere Säure nun spaltet schon beim Lösen in kaltem Wasser Bromwasserstoff ab, durch kurzes Kochen der wässrigen Lösung wird ihre Spaltung in Bromwasserstoff und Butyrolactoncarbonsäure befördert:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \qquad\qquad\quad | \\ Br \qquad\quad CO\cdot OH \end{array} - HBr = \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \qquad\qquad\quad | \\ O \text{———————} CO \end{array};$$

auch entsteht die Lactonsäure direct und glatt aus der Vinaconsäure durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure. Sie stellt ein in Wasser leicht lösliches Liquidum dar, das auch im Vacuum nicht erstarrt; bei 120° zersetzt sie sich in Kohlensäure und Butyrolacton. Wie zu erwarten, bildet sie zwei Reihen von Salzen, deren eine sich von der Lactonsäure selbst, deren zweite sich von der Oxyäthylmalonsäure ableitet:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot OMe^I \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ O \text{———————} CO \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO\cdot OMe^I \\ | \qquad\qquad\quad | \\ OH \qquad\quad CO\cdot OMe^I \end{array}.$$

[1] Fittig u. Röder, Ann. **227**, 19 (1885).

Man erhält z. B. das Baryumsalz der Lactonsäure $(C_5H_5O_4)_2Ba$ durch Neutralisation der wässrigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat in der Kälte, das Baryumsalz der Oxyäthylmalonsäure $C_5H_6O_5Ba + 1^1/_2H_2O$ durch Kochen mit Barytwasser. — Zu einer homologen Säure — der **Carbovalerolactonsäure**[1] $C_6H_8O_4 = CH_3{\cdot}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH{\cdot}CO{\cdot}OH$ (O——CO)

(*α*-Carbo-*γ*-Methylbutyrolactonsäure), welche eine dicke, in Wasser leicht, in Aether schwer lösliche Flüssigkeit darstellt und bei etwa 200° sich in Kohlensäure und Valerolacton spaltet, — gelangt man von der Allylmalonsäure (S. 680) durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromwasserstoff:

$$CH_2{:}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH(CO_2H){\cdot}CO_2H \rightarrow CH_3{\cdot}CHBr{\cdot}CH_2{\cdot}CH(CO_2H){\cdot}CO_2H \rightarrow CH_3{\cdot}\underset{|\,O\text{———}}{CH}{\cdot}CH_2{\cdot}\underset{\text{———}CO\,|}{CH}{\cdot}CO_2H$$

Beim Kochen mit Barytwasser liefert sie das Baryumsalz der Oxypropylmalonsäure $CH_3{\cdot}CH(OH){\cdot}CH_2{\cdot}CH(CO_2H)_2$; zersetzt man die Lösung des letzteren mit Schwefelsäure, so erhält man eine wässrige Lösung der freien Oxypropylmalonsäure, die aber beim Kochen der Lösung wieder in die Lactonsäure übergeht.

Die **Dioxymalonsäure** $CO_2H{\cdot}C(OH)_2{\cdot}CO_2H$ liegt höchst wahrscheinlich in der **Mesoxalsäure** vor; sie bietet vom theoretischen Standpunkt namentlich aus dem Grunde Interesse, weil sie zu der sehr geringen Zahl von Körpern gehört, bei denen man Grund hat, mehrere Hydroxylgruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden anzunehmen. In ihren Reactionen aber verhält sie sich wie eine durch Wasserabspaltung entstandene Säure $CO_2H{\cdot}CO{\cdot}CO_2H$ und soll daher erst in dem Kapitel „Ketonsäuren" (Kap. 39) behandelt werden.

Dihydroxylderivate der alkylirten Malonsäuren können ihre Hydroxylgruppen an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden enthalten. Hierher gehört z. B. die **Dimethoxydimethylmalonsäure**[2] $\begin{matrix}(CH_3{\cdot}O)CH_2\\(CH_3{\cdot}O)CH_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$, welche durch Combination von Malonsäureester mit Monochlormethyläther $CH_3{\cdot}O{\cdot}CH_2Cl$ (S. 613) erhalten werden kann, in Prismen krystallysirt und bei 140° schnell in Kohlensäure. Methylalkohol und Methoxymethakrylsäure $\begin{matrix}(CH_3O){\cdot}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C{\cdot}CO_2H$ zerfällt. — Ferner ist hier zu erwähnen die Dioxydipropylmalonsäure $(CH_3{\cdot}CH(OH){\cdot}CH_2)_2C(CO_2H)_2$, welche im Stande ist, ein Dilacton — das **Nonodilacton**[3] $C_9H_{12}O_4$ — zu bilden; letzteres entsteht aus Diallylmalonsäure (S. 697) durch Behandlung mit Bromwasserstoff:

---

[1] Fittig u. Hjelt, Ann. **216**, 52 (1883).
[2] Kleber, Ann. **246**, 97 (1888).
[3] Fittig u. Hjelt, Ann. **216**, 67 (1883).

$$\begin{matrix} CH_2:CH\cdot CH_2 \\ CH_2:CH\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} O\text{———}CO \\ CH_3\cdot CH\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot CH\cdot CH_2 \\ O\text{———}CO \end{matrix}\!\!>\!C,$$

krystallisirt aus Alkohol in dünnen Blättchen, schmilzt bei 105—106°, siedet fast unzersetzt oberhalb 360° und ist in kaltem Wasser kaum, in kochendem leicht löslich; in kaltem Alkali löst es sich nicht; mit warmem Barytwasser liefert es eine Lösung, die wohl das Baryumsalz der Dioxydipropylmalonsäure enthält, sich aber bei weiterem Erwärmen und in Abwesenheit von überschüssigem Baryt in folgender Weise zersetzt:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CO\cdot O \\ CO\cdot O \end{matrix}\!\!>\!Ba = BaCO_3 + \begin{matrix} CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot CH\cdot CH_2 \\ O\text{———}CO \end{matrix}\!\!>\!CH.$$

B. Derivate der Bernsteinsäure und der alkylirten Bernsteinsäuren.

Für ein **Monohydroxylderivat der Bernsteinsäure** giebt es nur eine Structurmöglichkeit $\begin{matrix} CH_2\cdot CO_2H \\ | \\ CH(OH)\cdot CO_2H \end{matrix}$; da diese Formel ein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufweist, so ist die Existenz einer rechtsdrehenden, einer linksdrehenden und einer durch Combination der optischen Antipoden gebildeten inactiven Modification zu erwarten; die drei stereoisomeren Modificationen sind bekannt und liegen in den drei **Aepfelsäuren** $C_4H_6O_5$ vor, unter welchen die natürliche (Links-)Aepfelsäure und die inactive Aepfelsäure vielfach bearbeitet sind und namentlich auch den Untersuchungen, die zur Begründung und zur Befestigung der stereochemischen Theorie unternommen wurden, häufig als Gegenstand dienten.

Die natürlich vorkommende Aepfelsäure ist optisch activ[1]; sie wurde 1785 von Scheele in den unreifen Aepfeln aufgefunden und ist im Pflanzenreiche sehr verbreitet[2]; zur Darstellung eignet sich besonders der Saft nicht ganz reifer Vogelbeeren, die Fruchtzapfen des

---

[1] Ueber ein natürliches Vorkommen von inactiver Aepfelsäure vgl. Gintl, Jb. **1868**, 800.

[2] Braconnot, Ann. ch. [2] **6**, 289 (1817); **8**, 149 (1818); **51**, 329 (1833). — Trommsdorff, Ann. **10**, 328 (1834). — Garot, Jb. **1853**, 409. — Reinsch, Ztschr. Chem. **1866**, 221. — Lenssen, Ber. **3**, 968 (1870). — Graeger, Jb. **1872**, 796. — Haitinger, Monatsh. **2**, 485 (1881). — E. Schmidt, Ber. **19c**, 678 (1886). — Hilger u. Gross, Jb. **1886**, 1815. — v. Lippmann, Ber. **24**, 3300 (1891). — Ordonneau, Bull. [3] **6**, 261 (1891).

Gerbersumachs, die Berberitzenbeeren. Sie krystallisirt in Büscheln glänzender, zerfliesslicher Nadeln, die gegen 100° schmelzen und sich leicht in Wasser und Weingeist, aber wenig in Aether lösen; K. = 0·0395. Sie wird als Aepfelsäure schlechthin oder auch als Linksäpfelsäure bezeichnet, weil sie in verdünnter wässriger Lösung linksdrehend ist. Ihr optisches Drehungsvermögen[1] zeigt indess eigenthümliche Veränderungen mit wechselnder Concentration der Lösung; wenn man nämlich von verdünnten linksdrehenden Lösungen allmählich zu concentrirteren vorschreitet, so nimmt die specifische Rotation stetig ab; ist man bis zu einem Gehalt von etwa 34 % vorgeschritten, so wird die Lösung für die Temperatur von 20° inactiv; bei noch steigender Concentration erhält man nun rechtsdrehende Lösungen, deren Rechtsdrehung mit der Concentration stetig wächst; die sogenannte Linksäpfelsäure ist mithin im wasserfreien Zustand vermuthlich eine rechtsdrehende Substanz. Diese Erscheinung der Rotationsumkehrung zeigt sich auch bei einigen äpfelsauren Salzen. In Acetonlösung ist das specifische Drehungsvermögen der Aepfelsäure ziemlich unabhängig von der Concentration ($[\alpha]_D = -5·7°$).

Für die Auffassung der Aepfelsäure als Oxybernsteinsäure lassen sich viele Beweise beibringen. Durch gelindes Erwärmen mit Phosphorpentachlorid kann sie in active Chlorbernsteinsäure[2] (S. 734), durch Erwärmen mit Bromwasserstoff[3] in Monobrombernsteinsäure, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff[4] in Bernsteinsäure übergeführt werden. Als zweibasische Säure erweist sie sich durch die Zusammensetzung ihrer Salze und Ester, als Alkoholsäure durch den Umstand, dass ihre Dialkylester mit Acetylchlorid unter Bildung von Acetylverbindungen reagiren[5] (s. S. 796). Endlich sind auch die S. 797—798 angeführten Synthesen der inactiven Aepfelsäure für die Constitutionsfrage entscheidend.

Unter den Umsetzungen der Aepfelsäure ist vor allem wichtig der schon S. 681 besprochene Uebergang in Fumarsäure bezw. Maleïnsäureanhydrid durch Wasserabspaltung, die schon bald über 100° beginnt. — Während hiernach beim Erhitzen der Aepfelsäure für sich Wasserabspaltung und Bildung einer ungesättigten Verbindung erfolgt, tritt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure die allgemeine Reaction der α-Oxysäuren (vgl. S. 753) — Abspaltung von Ameisensäure[6] (bezw. Kohlenoxyd und Wasser) unter Bildung einer Aldehydgruppe — ein; die als erstes Reactionsprodukt zu erwartende Aldehydsäure:

$$CO_2H·CH_2·CH(OH)·CO_2H - H·CO_2H = CO_2H·CH_2·CHO$$

[1] Vgl. G. H. Schneider, Ann. **207**, 257 (1881). — Th. Thomsen, Ber. **15**, 441 (1882). J. pr. [2] **35**, 150 (1887). — Bremer, Rec. trav. chim. **3**, 162 (1884). — Bell, Jb. **1886**, 312. — Guye, Ann. ch. [6] **25**, 205 (1892).

[2] Walden, Ber. **26**, 214 (1893).

[3] Kekulé, Ann. **130**, 21 (1864).

[4] Schmitt, Ann. **114**, 107 (1860).

[5] Wislicenus, Ann. **129**, 179 (1863).

[6] Weith, Ber. **10**, 1744 (1877). — v. Pechmann, Ber. **17**, 936 (1884). Ann. **264**, 261 (1891).

— der Halbaldehyd der Malonsäure — ist freilich unter den Versuchsbedingungen nicht beständig, sondern condensirt sich der Hauptmenge nach im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} CHO \\ CH_2 \\ CO \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2\cdot CO_2H \\ CHO \end{matrix} - 2H_2O = \begin{matrix} & CH & \\ CH & & C\cdot CO_2H \\ CO & & CH \\ & O & \end{matrix}$$

unter Wasserabspaltung zu Cumalinsäure (vgl. Bd. II unter Pyronderivaten), welche demnach als Hauptprodukt der Reaction auftritt. — Durch Spaltpilze[1] wird äpfelsaurer Kalk in Gährung versetzt; ein Spaltpilz erzeugt als Hauptprodukt Bernsteinsäure neben Essigsäure, ein anderer als Hauptprodukt Propionsäure.

Unter den Salzen der Aepfelsäure[2] (Malaten) sind namentlich die sauren Salze durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Das saure Ammoniumsalz[3] der Linksäpfelsäure $C_4H_5O_5\cdot NH_4$ krystallisirt wasserfrei in rhombischen Säulen: 100 Th. Wasser von 15·7° lösen 32·15 Th. Das saure Calciumsalz[4] $(C_4H_5O_5)_2Ca$ krystallisirt mit $6H_2O$; 100 Th. Wasser lösen bei 15° 1·29 Th. des wasserfreien Salzes. — Für die Darstellung der Aepfelsäureester[5] muss man, um die Bildung von Fumarsäure- oder Chlorbernsteinsäure-Estern zu vermeiden, Salzsäure unter starker Abkühlung in die alkoholische Aepfelsäurelösung einleiten. Aepfelsäurediäthylester $C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ siedet unter 10 mm Druck bei 128°. Durch Behandlung mit Acetylchlorid entsteht daraus der Acetyläpfelsäurediäthylester $C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_3O)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ — ein Oel, welches unter 10 mm Druck bei 137° siedet. Durch Einwirkung von überschüssigem Acetylchlorid auf Aepfelsäure erhält man das Acetyläpfelsäureanhydrid[6] $\begin{matrix} C_2H_3O\cdot O\cdot CH-CO \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>O$, welches bei 53—54° schmilzt, unter 14 mm Druck bei 160—162° siedet und bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck glatt in Essigsäure und Maleïnsäureanhydrid zerfällt (vgl. S. 681); mit der berechneten Menge Wasser tritt es zu Acetyläpfelsäure $\begin{matrix} C_2H_3O\cdot O\cdot CH\cdot CO_2H \\ CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$ zusammen, welche bei 132° schmilzt und mit Wasser schon bei gelindem Erwärmen Aepfelsäure zurückliefert.

Die der gewöhnlichen Aepfelsäure optisch entgegengesetzte Rechtsäpfelsäure[7] ist aus Rechtsweinsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff gewonnen.

Aepfelsäure, die auf künstlichem Wege aus inactiven Materialen bereitet wird, muss natürlich inactiv sein; sie ist als Verbindung der

---

[1] Fitz, Ber. **11**, 1896 (1878); **12**, 481 (1879).

[2] Vgl. Liebig, Ann. **5**, 147 (1833); **26**, 135 (1838). — Hagen, Ann. **38**, 257 (1841).

[3] Pasteur, Ann. ch. [3] **38**, 441 (1853); **49**, 8 (1856). Ann. **82**, 331 (1852).

[4] Iwig u. Hecht, Ann. **233**, 166 (1886).

[5] Anschütz, Ber. **18**, 1952 (1885). — Anschütz u. Bennert, Ann. **254**, 164 (1889). — Vgl. auch W. Wislicenus, Ber. **25**, 2449 (1892).

[6] Anschütz u. Bennert, Ber. **14**, 2791 (1881). Ann. **254**, 165, 166 (1889).

[7] Bremer, Ber. **8**, 1594 (1875); **13**, 352 (1880).

beiden enantiomorphen Configurationen aufzufassen (vgl. S. 82). Man hat inactive Aepfelsäure erhalten: aus inactiver Asparaginsäure

$$\begin{array}{l} NH_2\cdot CH\cdot CO\cdot OH \\ \quad | \\ \quad CH_2\cdot CO\cdot OH \end{array}$$

(vgl. S. 838) durch Einwirkung von salpetriger Säure[1], aus Traubensäure (vgl. S. 807) durch Reduction mit Jodwasserstoff[2,6], aus Brombernsteinsäure durch Auswechselung des Bromatoms gegen Hydroxyl[3], aus Fumarsäure und Maleïnsäure durch Anlagerung von Wasser[4] (vgl. S. 682—683). Man hat einige Zeit geglaubt, dass es zwei verschiedene inactive Aepfelsäuren gäbe, wie es zwei verschiedene inactive Weinsäuren giebt (vgl. S. 801); diese Isomerie hätte durch die Theorie nicht erklärt werden können, da ja die Aepfelsäure im Gegensatz zur Weinsäure nur e i n asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält und daher in einer inactiven, nicht spaltbaren Modification nicht auftreten sollte. Die Theorie hat in diesem Falle zur Correction der Beobachtungen Anlass gegeben: es hat sich herausgestellt, dass die vermeintlichen Verschiedenheiten nicht vorhanden sind, und dass alle nach den obigen Reactionen entstehenden Säuren unter einander und mit der inactiven Aepfelsäure identisch[5] sind, welche durch Zusammenbringen von gleichen Mengen rechts- und linksdrehender Säure erhalten wird. — Die inactive Aepfelsäure krystallisirt leichter als die gewöhnliche, ist nicht zerfliesslich und in Wasser weniger löslich; ihr saures Ammoniumsalz krystallisirt in zwei Formen: wasserfrei in rhombischen Krystallen, welche mit den Krystallen des activen Salzes (vgl. S. 796) übereinstimmen bis darauf, dass sie nicht wie das active Salz hemiëdrische Flächen zeigen, und ferner mit 1 Mol. Wasser in monosymmetrischen Krystallen. Durch Krystallisation des Cinchoninsalzes kann die inactive Aepfelsäure in Rechts- und Linksäpfelsäure gespalten werden[6] (vgl. S. 809). Für die Lösung der inactiven Aepfelsäure ist genau die gleiche elektrische Leitfähigkeit gefunden worden, wie für die Lösung der Linksäpfelsäure[7]; man darf daraus schliessen, dass in der Lösung nur ein Gemenge der optisch entgegengesetzten Modificationen, nicht eine Verbindung vorliegt (vgl. Traubensäure, S. 810).

---

[1] Pasteur, Ann. **80**, 152 (1851); **82**, 330 (1852).

[2] Bremer, Ber. **8**, 1594 (1875).

[3] Kekulé, Ann. **117**, 126 (1861); **130**, 24 (1864). — Tanatar, Ber. **24c**, 970 (1891). Ann. **273**, 36 (1892).

[4] Jungfleisch, Bull. **30**, 147 (1878). — Lloydl, Ann. **192**, 80 (1878). — Pictet, Ber. **14**, 2648 (1881). — Skraup, Monatsh. **12**, 111 (1891).

[5] Vgl. Werigo u. Tanatar, Ann. **174**, 371 (1874). — Anschütz, Ber. **18**, 1949 (1885). — J. H. van 't Hoff jun., ebenda, 2170, 2713. Rec. trav. chim. **4**, 30 (1885). — Bremer, Rec. trav. chim. **4**, 180 (1885). — Skraup, Monatsh. **12**, 111 (1891). — Vgl. auch J. H. van 't Hoff, Dix années dans l'histoire d'une théorie, p. 47 (Rotterdam 1887).

[6] Bremer, Ber. **13**, 351 (1880).

[7] Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 371 (1889).

Synthetisch ist Aepfelsäure ferner durch Verseifung des Chloräthenyltricarbonsäureesters[1] $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, durch Reduction des Oxalessigesters[2] $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ mit Natriumamalgam und aus der durch Condensation von Chloral mit Malonsäure hervorgehenden Trichloroxybuttersäure[3] $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ durch Einwirkung von concentrirtem Alkali gewonnen. Bei genauerer Prüfung dürften sich die einstweilen nicht näher untersuchten Säuren dieser Provenienz unzweifelhaft als identisch mit der spaltbaren inactiven Modification herausstellen.

Die **Monohydroxylderivate der alkylirten Bernsteinsäuren** können in zwei Gruppen eingetheilt werden, je nachdem die Hydroxylgruppe, wie in der Aepfelsäure, an einem der die beiden Carboxylgruppen verbindenden Kohlenstoffatome haftet oder in einem der eingefügten Alkylreste Platz findet, z. B.

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C(OH) \cdot CO_2H \\ \quad | \\ \quad CH_2 \cdot CO_2H \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CO_2H \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \cdot CO_2H \end{array}.$$

Die erste Gruppe umfasst die eigentlichen Homologen der Aepfelsäure (alkylirte Aepfelsäuren). Als Repräsentant ist zunächst zu erwähnen die **α-Methyläpfelsäure**[4] $C_5H_8O_5 = CO_2H \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO_2H$ (Citramalsäure), welche aus Acetessigester $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ durch die Cyanhydrinreaction, aus Citraconsäure unter Benutzung der Reactionen:

$$CO_2H \cdot CH : C\begin{cases} CO_2H \\ CH_3 \end{cases} + Cl \cdot OH = CO_2H \cdot CHCl \cdot C(OH)\begin{cases} CO_2H \\ CH_3 \end{cases}$$

$$CO_2H \cdot CHCl \cdot C(OH)\begin{cases} CO_2H \\ CH_3 \end{cases} + H_2 = CO_2H \cdot CH_2 \cdot C(OH)\begin{cases} CO_2H \\ CH_3 \end{cases} + HCl,$$

aus Isovaleriansäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten ist, grosse zerfliessliche Krystalle bildet und bei 119° schmilzt. Die isomere **β-Methyläpfelsäure**[5] $CO_2H \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, welche ebenfalls bei 119° schmilzt, sich aber durch den Krystallwassergehalt ihres Zinksalzes $C_5H_6O_5Zn + 6H_2O$ von der α-Methyläpfelsäure ($C_5H_6O_5Zn + 2H_2O$) unterscheidet, wurde aus Methyloxalessigester $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H$ durch Reduction mittelst Natriumamalgam erhalten. — **Dialkylirte Aepfelsäuren**[6] $CO_2H \cdot CHR \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_3$ können

---

[1] Bischoff, Ann. **214**, 49 (1882).

[2] W. Wislicenus, Ber. **24**, 3416 (1891); **25**, 2448 (1892).

[3] v. Turnlackh, Monatsh. **12**, 556 (1891).

[4] Carius, Ann. **129**, 160 (1863). — Morawski, Jb. **1878**, 721. — Demarçay, Compt. rend. **82**, 1337 (1876). — Morris, Journ. Soc. **37**, 6 (1880). — Bredt, Ber. **14**, 1782 (1881); **15**, 2318 (1882). — Schiller-Wechsler, Ber. **18**, 1038 (1885). — Michael u. Tissot, Ber. **24**, 2544 (1891). J. pr. [2] **46**, 285 (1892).

[5] W. Wislicenus, Ber. **25**, 196, 1484 (1892). — Vgl. auch Michael u. Tissot, J. pr. [2] **46**, 294 (1892).

[6] H. König, Ber. **12**, 768 (1879). — Michael u. Tissot, Ber. **24**, 2545 (1891). J. pr. [2] **46**, 298 (1892).

aus alkylirten Acetessigestern $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CHR \cdot CO \cdot CH_3$ mit Hülfe der Cyanhydrinreaction hergestellt werden.

Bei den Gliedern der zweiten Gruppe ist wieder die Möglichkeit vorhanden, dass Hydroxyl und Carboxyl zu einander in γ-Stellung stehen, dass mithin die zweibasische Oxysäure leicht in eine einbasische Lactonsäure übergeht (vgl. S. 792). Diese Möglichkeit tritt schon bei dem Hydroxylderivat der Methylbernsteinsäure (**Itamalsäure,** isomer mit Citramalsäure) $C_5H_8O_5 = \begin{array}{l} OH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$ ein, das thatsächlich nur in Form von Salzen bekannt ist, in freiem Zustand aber nicht isolirbar ist, da es sich äusserst leicht und wahrscheinlich schon im Momente des Freiwerdens in Wasser und **Paraconsäure**[1] $C_5H_6O_4 = \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ O \text{———————} CO \end{array}$ (β-Carbobutyrolactonsäure) spaltet. Man erhält die Paraconsäure am einfachsten durch längeres Kochen von Itabrombrenzweinsäure $CH_2Br \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (vgl. S. 738) mit Wasser; sie bildet eine strahlig krystallinische Masse, schmilzt bei 57° und ist sehr zerfliesslich; mit Silbercarbonat in der Kälte neutralisirt, giebt sie paraconsaures Silber $C_5H_5O_4Ag$, mit Calciumcarbonat in der Wärme digerirt, dagegen itamalsaures Calcium $C_5H_6O_5Ca + H_2O$ (bei 100° getrocknet). Bei der Destillation verhält sie sich wesentlich verschieden von der stellungsisomeren α-Carbobutyrolactonsäure (S. 792); ohne dass nachweisbare Mengen von Butyrolacton entstehen, geht sie vielmehr unter Wasserabspaltung in Citraconsäureanhydrid über; vielleicht ist zunächst die Entstehung von Itaconsäureanhydrid:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \\ | \qquad\; | \\ | \qquad CH_2 \cdot CO \\ O \text{————} | \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_2 : C \cdot CO \diagdown \\ \qquad\; | \qquad\qquad O \\ \qquad CH_2 \cdot CO \diagup \end{array}$$

anzunehmen, das bei der Destillation sich in Citraconsäureanhydrid umlagert (vgl. S. 689). — Dass **monoalkylirte Paraconsäuren**[2,3] $\begin{array}{l} R \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\; | \\ \quad O \text{——————} CO \end{array}$ durch Condensation von Aldehyden mit bernsteinsaurem Natrium entstehen, ist schon S. 490 besprochen; ebenso ihr Verhalten bei der Destillation (S. 490) und bei der Einwirkung von Natriumäthylat (S. 691). — Dieselbe Reaction führt bei Anwendung von brenzweinsaurem Natrium zur Bildung von **dialkylirten Paraconsäuren**[3], und zwar bilden sich stets neben einander zwei isomere Lactonsäuren, z. B.:

$$C_4H_9 \cdot CHO + \begin{array}{l} CH_2(CO_2H) \cdot CH \cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ \qquad\qquad\quad CO_2H \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} C_4H_9 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH \cdot CH_3 \\ \qquad\;\; | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\;\; O \text{——————} CO \end{array}$$

$$C_4H_9 \cdot CHO + \begin{array}{l} \quad CH_3 \\ \;\diagup \\ CH(CO_2H) \cdot CH_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CO_2H \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CH_3 \\ \qquad\qquad\;\diagup \\ C_4H_9 \cdot CH \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \\ \qquad\;\; | \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\;\; O \text{——————} CO \end{array}$$

} Methyl-butyl-paraconsäuren;

diese dialkylirten Paraconsäuren zerfallen bei der Destillation der Hauptmenge nach in Kohlensäure und Alkylene, zum kleinen Theil in Brenzweinsäure und den Aldehyd,

[1] Swarts, Jb. **1866**, 404. Ztschr. **1867**, 648. — Fittig u. Landolt, Ann. **188**, 76 (1877). — Fittig u. Beer, Ann. **216**, 77 (1882). — Fittig, Ber. **20**, 3180 (1887).

[2] Fittig u. Schneegans, Ann. **227**, 85 (1885).

[3] Fittig u. A., Ann. **255**, 1 ff. (1889); **256**, 50 ff. (1889).

welcher zu ihrer Darstellung diente, und liefern als Nebenprodukte ungesättigte einbasische Säuren bezw. die ihnen isomeren Lactone. — Eine an dem gleichen Kohlenstoff dimethylirte Paraconsäure ist die **Terebinsäure**[1] $C_7H_{10}O_4$ = $(CH_3)_2C\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2$, welche durch Oxydation von Terpentinöl mit Salpeter-
$\quad$ |———————|
$\quad$ O——————CO

säure gewonnen wird, in grossen Krystallen anschiesst, bei 175° schmilzt, aber schon bei niederer Temperatur zu sublimiren beginnt und in kaltem Wasser schwer löslich ist. Ihr Verhalten ist durchaus analog dem Verhalten der synthetisch gewonnenen Säuren der Paraconsäuregruppe; hieraus und aus der Constitution ihrer Umwandlungsprodukte — Brenzterebinsäure, Isocaprolacton, Teraconsäure — kann ihre Structurformel abgeleitet werden. Beim Kochen mit überschüssigen Basen erhält man die Salze der um ein Wassermolecül reicheren Diaterebinsäure $C_7H_{12}O_5$, aus denen durch Säuren wieder unter Wasserabspaltung die Terebinsäure in Freiheit gesetzt wird. Letztere liefert bei der Destillation unter Kohlensäureabspaltung die Brenzterebinsäure (S. 509) bezw. das isomere Isocaprolacton (S. 764) und daneben geringe Mengen von Teraconsäure $(CH_3)_2C:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 692). In Isocaprolacton wird Terebinsäure auch durch Erhitzen mit starker Schwefelsäure verwandelt; der Uebergang in Teraconsäure erfolgt sehr leicht und glatt bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Terebinsäureester (vgl. S. 691), umgekehrt geht Teraconsäure wieder durch Behandlung mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure in Terebinsäure über. Durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150—170° wird Terebinsäure glatt in Aceton und Bernsteinsäure gespalten:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\\ \;\;\;\;|\qquad\qquad\qquad\;\; |\\ \;\;\;\;O\text{———————}CO\end{array} + H_2O = (CH_3)_2CO + \begin{array}{l}CH_2(CO_2H)\cdot CH_2\\ \qquad\qquad\qquad\;\;|\\ \qquad\qquad\quad CO_2H\end{array}.$$

Während die Säuren der Paraconsäuregruppe als Carboxylsubstitutionsprodukte des Butyrolactons bezw. seiner Homologen aufgefasst werden können, bei denen die Carboxylgruppe direct an einem Kohlenstoffatom des Lactonrings haftet, gelangt man von der Allylbernsteinsäure (S. 694) durch Umlagerung mittelst Bromwasserstoff zu einer **Carbocaprolactonsäure**[2] $C_7H_{10}O_4$:

$$\begin{array}{l}CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ \qquad\qquad\qquad\;\;|\\ \qquad\qquad\quad CO_2H\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\;\;|\\ \qquad\qquad\qquad\quad CO_2H\end{array} \longrightarrow$$

$$\begin{array}{l}CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ \qquad\;\;|\qquad\qquad\;\;|\\ \qquad\;\;O\text{————}CO\end{array},$$

deren Carboxylgruppe durch eine Methylengruppe von den Kohlenstoffatomen des Lactonrings getrennt ist; sie schmilzt bei 68—69° und unterscheidet sich von der isomeren Terebinsäure wesentlich dadurch, dass sie unter nur geringer Zersetzung bei 260° destillirt.

Für ein **Dihydroxylderivat der Bernsteinsäure** bleibt — wenn man von der durch die Formel:

$$CO_2H\cdot C(OH)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

[1] Bromeis, Ann. **37**, 297 (1841). — Rabourdin, Ann. **52**, 391 (1844). — Caillot, Ann. ch. [3] **21**, 27 (1847). — Svanberg u. Eykman, Jb. **1855**, 650. — W. C. Williams, Ber. **6**, 1094 (1873). — Fittig u. Mielck, Ann. **180**, 45 (1876). — Fittig u. Geisler, Ann. **208**, 37 (1881). — Roser, Ann. **220**, 254 (1883). — Fittig u. Frost, Ann. **226**, 363 (1884). — Erdmann, Ann. **228**, 179 (1885).

[2] Hjelt, Ber. **16**, 335 (1883).

ausgedrückten, wegen der Gegenwart zweier Hydroxylgruppen an einem und demselben Kohlenstoffatom voraussichtlich unbeständigen, unsymmetrisch constituirten Verbindung, deren Wasserabspaltungsprodukt $CO_2H \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ später als Oxalessigsäure besprochen wird, absieht — nur die symmetrische Structurformel:

$$CO_2H \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot CO_2H$$

übrig. Diese Formel weist zwei gleichartig asymmetrische Kohlenstoffatome auf — ein Fall, der vom Standpunkt der stereochemischen Theorie schon gelegentlich der Besprechung der symmetrisch dialkylirten (S. 667 —669) und dibromirten (S. 734—735) Bernsteinsäuren beleuchtet wurde. Die Theorie lässt drei Configurationen möglich erscheinen:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ OH- & C & -H \\ & | & \\ & CO_2H & \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ & | & \\ OH- & C & -H \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ & CO_2H & \end{array} \qquad \text{III.}\quad \begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ & | & \\ OH- & C & -H \\ & | & \\ OH- & C & -H \\ & | & \\ & CO_2H & \end{array},$$

von denen die beiden ersten optisch activ und einander enantiomorph sind, während die dritte durch intramoleculare Compensation inactiv ist. Die den Configurationen I und II entsprechenden Verbindungen werden endlich mit einander zu einer inactiven Modification:

$$\text{IV.}\quad \underbrace{\begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ OH- & C & -H \\ & | & \\ & CO_2H & \end{array} \quad + \quad \begin{array}{ccc} & CO_2H & \\ & | & \\ OH- & C & -H \\ & | & \\ H- & C & -OH \\ & | & \\ & CO_2H & \end{array}}$$

zusammentreten können, welche im Gegensatz zu der inactiven, der Configuration III entsprechenden Verbindung in active Componenten gespalten werden kann.

Diese vier stereoisomeren Dioxybernsteinsäuren sind bekannt; sie führen die Namen: **Rechtsweinsäure** und **Linksweinsäure** (I u. II), **Antiweinsäure** (III) und **Traubensäure** (IV); sie waren schon vor Aufstellung der Theorie von LE BEL-VAN'T HOFF bekannt, und ihre Beziehungen zu einander waren namentlich durch eingehende Untersuchungen von PASTEUR erforscht. Die merkwürdigen, durch die Structurtheorie nicht erklärbaren Beobachtungen in der Chemie dieser Säuren haben in erster Linie Anlass zum Entstehen der Speculationen über den räumlichen Bau der Molecüle gegeben (vgl. S. 77 ff.); sind diese Säuren daher für die stereochemische Theorie von geschichtlichem Standpunkt schon besonders interessant, so werden sie noch wichtiger dadurch, dass kaum in irgend einem anderen Falle ein so vollständiges experimentelles Material gesammelt ist, um die Beziehungen zu illustriren, welche zwi-

schen stereoisomeren Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen bestehen. Fast jeder Satz, den wir heute auf diesem Gebiete anerkennen, fast jede Methode, die wir zur Umwandlung stereoisomerer Verbindungen in einander anwenden, hat an den Weinsäuren zuerst Prüfung gefunden.

Rechtsweinsäure $C_4H_6O_6$ (gewöhnlich schlechthin Weinsäure, officinell acidum tartaricum genannt) ist in Form ihres sauren Kaliumsalzes — des Weinsteins — schon seit dem Alterthum bekannt, als freie Säure zuerst von SCHEELE 1769 untersucht. Sie ist eine der verbreitetsten Pflanzensäuren; ihren Namen hat sie von ihrem Vorkommen im Saft der Weintrauben, in welchem sie sich theils als freie Säure, grösstentheils aber als saures Kaliumsalz findet. Bei der Vergährung des Traubensaftes zu Wein wird durch den sich bildenden Alkohol dieses „Weinstein" genannte Salz allmählich ausgefällt und setzt sich während der nicht mehr unter stürmischer Gasentwickelung verlaufenden „Nachgährung" zusammen mit Hefe am Boden des Fasses als „Weingeläger" ab. Dieses Weingeläger dient neben anderen Rückständen der Weinbereitung, wie z. B. Trestern, zur technischen Herstellung der Weinsäure und ihrer Salze, die in recht bedeutendem Umfang betrieben wird, da Weinsäure viel in der Färberei und für officinelle Zwecke gebraucht wird.

Die Weingeläger — Weinhefe, auch Drusen[1] genannt — werden mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure im Ueberschuss gekocht, die Lösung wird mit Kalkmilch bis fast zur Neutralisation ausgefällt. Die ganze Menge des in den Hefen bezw. im Rohweinstein enthaltenen Kaliumbitartrats und Calciumtartrats erhält man nun als Calciumtartrat, welches durch mehrfaches Waschen mit Wasser von den löslichen Salzen befreit und dann mit Schwefelsäure in Weinsäure und Gyps umgesetzt wird. Die Weinsäurelösung wird zur Krystallisation eingedampft, aus der Rohkrystallisation erhält man dann nach verschiedenen theilweise complicirten Manipulationen je nach der Behandlung sogenannte spitze oder flache Weinsäurekrystalle, wie sie im Handel zu den oben genannten Zwecken verwendet werden.

Weinsäure krystallisirt in grossen durchsichtigen monoklinen Säulen, schmilzt[2] bei 167—170°, ist in Wasser und Alkohol[3] leicht, in Aether nicht löslich; 100 Th. Wasser lösen bei 15° 132 Th., bei 100° 343 Th. Weinsäure[4]; Dissociationsconstante[2,5] $K = 0{\cdot}097$. Ihre wässrigen Lösungen sind rechtsdrehend; ebenso wie bei der Aepfelsäure (S. 795) nimmt aber auch hier die specifische Rotation[6] mit wachsender Verdünnung zu, mit

[1] Ein speciell für feuchte, gepresste Weinhefe gebräuchlicher Ausdruck.

[2] BISCHOFF u. WALDEN, Ber. **22**, 1814, 1819 (1889).

[3] SCHIFF, Ann. **113**, 189 (1860). — BOURGOIN, Bull. **29**, 244 (1878).

[4] LEIDIE, Compt. rend. **95**, 87 (1882).

[5] OSTWALD, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 371 (1889).

[6] Vgl. KRECKE, Jb. **1872**, 154. — LANDOLT, Ber. **6**, 1073 (1873); **13**, 2329 (1880). — TH. THOMSEN, J. pr. [2] **32**, 211 (1885); **34**, 74 (1886); **35**, 145 (1887). — BELL, Jb. **1886**, 312. — PRIBRAM, Ber. **22**, 6 (1889). — v. SONNENTHAL, Ztschr. f. physik. Chem. **9**, 656 (1892). — GUYE Ann. ch. [6] **25**, 193 (1892).

wachsender Concentration ab; aus den Beobachtungen kann man berechnen, dass für die Temperatur von 24° und den blauen Strahl *e* die Rotationsumkehrung erfolgen würde, wenn der Procentgehalt an Weinsäure 69·3 beträgt; derart concentrirte wässrige Lösungen lassen sich indess bei 24° nicht herstellen.

Als Dioxybernsteinsäure ist die Weinsäure aufzufassen, da sie durch Jodwasserstoff unter intermediärer Bildung von Aepfelsäure (vgl. S. 796) zu Bernsteinsäure reducirt wird[1], da sie sich ferner durch die Zusammensetzung ihrer Salze und Ester als zweibasische Säuren erweist, und die Gegenwart zweier alkoholischer Hydroxylgruppen durch das Verhalten ihrer Dialkylester gegen Acetylchlorid[2] (Bildung von Diacetyldialkylestern, s. S. 806) bewiesen wird. Wäre sie unsymmetrische Dioxybernsteinsäure $CO_2H \cdot C(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, so würde sie in naher Beziehung zur Oxalessigsäure $CO_2H \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ stehen und müsste sich einer Ketonsäure ähnlich verhalten; keine einzige ihrer Reactionen spricht dafür, während die symmetrische Formel $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ ihr Verhalten gut erklärt und auch durch die S. 812 angeführte Traubensäuresynthese aus Glyoxal bewiesen wird.

Durch Erhitzen für sich geht die Weinsäure bei Temperaturen, die ihren Schmelzpunkt nicht erheblich überschreiten, in Säuren[3] über, die als Metaweinsäure, Tartralsäure, Tartrelsäure beschrieben, bisher aber wenig genau definirt sind; da sie durch Kochen mit Wasser wieder in Weinsäure verwandelt werden, stehen sie zur Weinsäure noch in naher Beziehung und sind theilweise wohl als Weinsäureanhydride aufzufassen. Durch stärkeres Erhitzen tritt eine complexe Zersetzung[4] ein; man erhält bei der trockenen Destillation ein Destillat, das neben anderen Stoffen Brenzweinsäure (S. 665) $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ und Brenztraubensäure $CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H$ enthält und zur Darstellung dieser Säuren, deren Namen sich aus dieser Bildungsweise erklären, benutzt wird. — Weinsäure reducirt ammoniakalische Silberlösung und kann daher als Versilberungsmittel angewendet werden[5]; kocht man die ammoniakalische Weinsäurelösung mit Silbercarbonat, so tritt als Oxydationsprodukt reichlich Oxalsäure[6] neben einer anderen organischen

---

[1] R. Schmitt, Ann. **114**, 109 (1860). — Dessaignes, Ann. **115**, 120 (1860); **117**, 134 (1861).

[2] Wislicenus, Ann. **129**, 184 (1863).

[3] Erdmann, Ann. **21**, 9 (1837). — Laurent u. Gerhardt, Jb. **1847/48**, 508. — Frémy, Ann. **29**, 144 (1839); **78**, 297 (1851). — Schiff, Ann. **125**, 129 (1863). — Bouchardat, Compt. rend. **89**, 99 (1879). — Grosjean, Journ. Soc. **43**, 334 (1883). — Vgl. auch Scheibler u. Mittelmeier, Ber. **25**, 1964 (1892). — Conrad, ebenda, 2446.

[4] Voelckel, Ann. **89**, 57 (1854). — Bourgoin, Bull. **29**, 309 (1878). — L. Liebermann, Ber. **15**, 428 (1882).

[5] Bothe, J. pr. **92**, 191 (1864).

[6] Claus u. Wiegand, Ber. **8**, 951 (1875).

Säure auf. — Durch Bacteriengährung[1] kann aus weinsaurem Ammon Bernsteinsäure in grosser Menge erhalten werden (vgl. S. 658), während aus weinsaurem Kalk flüchtige Fettsäuren — Essigsäure, Propionsäure Buttersäure — entstehen, aber keine Bernsteinsäure.

Die analytische Identificirung der Weinsäure gründet sich zweckmässig auf die Schwerlöslichkeit ihres sauren Kaliumsalzes — eine nicht zu verdünnte Weinsäurelösung giebt mit Kaliumacetatlösung einen krystallinischen Niederschlag — und auf die Eigenschaften ihres neutralen Calciumsalzes, welches aus den Lösungen weinsaurer Salze durch Chlorcalcium gefällt wird; das Calciumsalz löst sich in Salmiaklösung und in kohlensäurefreier Natronlauge auf, scheidet sich aber beim Kochen der alkalischen Lösung wieder gelatinös ab.

Die Salze der Weinsäure[2] werden Tartrate genannt; als zweibasische Säure kann die Weinsäure zwei Reihen von Salzen — neutrale und saure — bilden. Die neutralen Alkalisalze sind leicht löslich, die neutralen Salze der übrigen Metalle sind schwer oder gar nicht in Wasser löslich; unter den sauren Alkalisalzen sind das Kalium- und Ammoniumsalz durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet.

Neutrales Kaliumtartrat $C_4H_4O_6K_2 + {}^1/_2H_2O$ löst sich in 0·66 Th. Wasser von 14°. — Saures Kaliumtartrat $C_4H_5O_6K$ (Weinstein, [s. S. 802], Cremor tartari) bedarf bei 10° 235 Th. Wasser zur Lösung[3]; von seiner Schwerlöslichkeit macht man zum analytischen Nachweis einerseits der Weinsäure (s. oben), andererseits des Kaliums Gebrauch. — Kaliumnatriumtartrat $C_4H_4O_6KNa + 4H_2O$ ist unter der Bezeichnung „Seignettesalz" (nach seinem Entdecker Seignette [1672] genannt) bekannt, bildet grosse Krystalle, an denen zuweilen hemiëdrische Flächen auftreten, und löst sich in 1·7 Th. Wasser von 6°. — Isomorph damit ist das Natriumammoniumtartrat $C_4H_4O_6Na(NH_4) + 4H_2O$, welches für die Darstellung der Rechts- und Linksweinsäure aus Traubensäure (vgl. S. 808—809) wichtig ist, da es besonders leicht mit hemiëdrischen Flächen krystallisirt.

Neutrales Calciumtartrat $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$ bedarf zur Lösung etwa 350 Th. kochendes, mehr als 2000 Th. kaltes Wasser; über seine Benutzung zum Nachweis der Weinsäure vgl. oben.

Neutrales Kupfertartrat $C_4H_4O_6Cu + 3H_2O$ scheidet sich durch Fällung von Kupfervitriol mit einem neutralen Alkalitartrat als hellgrüner Niederschlag ab, der in Wasser sehr schwer, in Weinsäure leicht löslich ist. In Alkalien löst es sich mit tiefblauer Farbe; hierdurch erklärt sich die Erscheinung, dass Kupfersalze in Gegenwart von Weinsäure durch Alkalien nicht gefällt werden; 1 Mol. Weinsäure vermag 1 Atom Kupfer in Lösung zu halten[4]; die Erscheinung beruht wohl auf der Bildung von Doppelsalzen, in denen auch der Wasserstoff der alkoholischen Hydroxylgruppen durch Metallatome vertreten wird, wie etwa $Cu\begin{cases} O\cdot CH\cdot CO_2K \\ \quad\;\, | \\ O\cdot CH\cdot CO_2K \end{cases}$. Auch die Fällbarkeit anderer Metalloxyde — z. B. Nickeloxyd, Bleioxyd — durch Alkali wird von Weinsäure verhindert, und ähnlich der Weinsäure verhalten sich andere Oxysäuren[5],

[1] Fitz, Ber. **12**, 475 (1879). — König, Ber. **14**, 211 (1881).

[2] Vgl. besonders Dulk, Ann. **2**, 39 (1832). — Werther, J. pr. **32**, 385 (1844). — De la Provostaye, Ann. ch. [3] **3**, 129 (1841). — Dumas u. Piria, Ann. ch. [5] **5**, 353 (1842). — Pasteur, Ann. ch. [3] **24**, 443 (1848); **38**, 445 (1853); **42**, 418 (1854).

[3] Blarez, Compt. rend. **112**, 434 (1891).

[4] Städeler u. Krause, Jb. **1854**, 746. [5] Vgl. Ann. **189**, 27 (1877).

wie Aepfelsäure, Citronensäure. Man zieht von dieser Erscheinung Nutzen für die Zusammensetzung der unter dem Namen „FEHLING'sche Lösung" bekannten alkalischen Kupferoxydlösung, welche in der Regel bereitet wird, indem man einerseits eine im Liter 34·6 g krystallisirtes Kupfervitriol enthaltende Lösung, andererseits eine im Liter 173 g krystallisirtes Seignettesalz und 60 g Aetznatron enthaltende Lösung herstellt und gleiche Raumtheile dieser beiden Lösungen vor dem Gebrauch mit einander vermischt. Diese Lösung ist ein allgemein gebräuchliches Reagens, um auf Reductionsvermögen zu prüfen; bringt man sie mit einer Substanz zusammen, die Reductionsvermögen gegen Kupferoxyd besitzt, so scheidet sich aus der blauen Lösung ein Niederschlag von rothem Kupferoxydul ab.

Unter den vielfach untersuchten Antimonsalzen[1] der Weinsäure ist von praktischer Wichtigkeit der sogenannte Brechweinstein $C_4H_4O_7KSb + {}^1/_2H_2O$ — ein Salz, welches durch Auflösen von 4 Th. Antimonoxyd und 5 Th. Weinstein in 50 Th. heissem Wasser und Krystallisation hergestellt, gewöhnlich als Kalium-antimonyltartrat

$$\begin{array}{l} CH(OH)\cdot CO\cdot O\cdot SbO \\ | \\ CH(OH)\cdot CO\cdot OK \end{array}$$

aufgefasst und bekanntlich als Brechmittel verwendet wird. Es krystallisirt in rhombischen Octaëdern, löst sich in 12·6 Th. Wasser von 21°, ist in Alkohol unlöslich, verliert schon an der Luft theilweise das Krystallwasser, wird bei 100° wasserfrei und giebt durch Erhitzen auf 200—220° noch 1 Mol. Wasser ab, indem ein Kaliumantimontartrat $C_4H_2O_6KSb$ entsteht, das beim Auflösen in Wasser wieder gewöhnlichen Brechweinstein regenerirt.

Ester können sich von der Weinsäure ableiten, indem entweder die Wasserstoffatome der Carboxylgruppen durch Alkylreste, oder die Wasserstoffatome der alkoholischen Hydroxylgruppen durch Säurereste vertreten werden, z. B.:

$$\begin{array}{ccc} CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 & & CH(O\cdot NO_2)\cdot CO_2H \\ | & \text{und} & | \\ CH(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 & & CH(O\cdot NO_2)\cdot CO_2H \end{array}$$

Weinsäurediäthylester — Salpetersäureester der Weinsäure, Nitroweinsäure.

Die Dialkylester der Weinsäure[2] $C_2H_2(OH)_2(CO_2\cdot R)_2$ lassen sich in reinem Zustand fast unzersetzt destilliren, werden aber äusserst leicht in Berührung mit Wasser partiell verseift; man muss daher bei ihrer Bereitung durch Einleiten von Chlorwasserstoff in alkoholische Weinsäurelösungen es vermeiden, sie mit Wasser aus dem Reactionsgemisch abzuscheiden. Der Dimethylester ist eine bei 48° schmelzende Krystallmasse, siedet bei 280°; der Diäthylester ist flüssig, besitzt bei 14° das spec. Gew. 1·210 und siedet bei 280°. Die Wasserstoffatome der alkoholischen Hydroxylgruppen können in diesen Estern durch Natrium und Kalium ersetzt werden; die so entstehenden Alkoholate[3], wie $C_2H_2(OK)_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, sind zu doppelten Umsetzungen indessen nicht brauchbar.

---

[1] BRANDES u. WARDENBURG, Ann. **2**, 71 (1832). — LIEBIG, Ann. **26**, 132 (1838). — PÉLIGOT, Ann. **64**, 282 (1848). — CLARKE u. STALLO, Ber. **13**, 1787 (1880). — CLARKE u. EVANS, Ber. **16**, 2379 (1883). — WARDER, Ber. **17c**, 105 (1884). — GUNTZ, Compt. rend. **102**, 1472 (1886). — DUNSTAN u. BOOLE, Jb. **1888**, 1821.

[2] ANSCHÜTZ u. PICTET, Ber. **13**, 1175 (1880); **14**, 2789 (1881); **15**, 2242 (1882).

[3] PERKIN, Ann. Suppl. **5**, 293 (1867). — LASSAR-COHN, Ber. **20**, 2003 (1887). — MULDER, Rec. trav. chim. **8**, 361 (1889); **10**, 171 (1891).

Der Salpetersäureester der Weinsäure[1], dessen Formel S. 805 gegeben wurde, ist eine durch ihre Zusammensetzung und Zersetzlichkeit höchst interessante Substanz; man nennt ihn gewöhnlich „Nitroweinsäure“ — eine Bezeichnung, die ebenso inconsequent ist, wie die analog gebildeten Namen „Nitroglycerin, Nitromannit“ etc. Man gewinnt ihn, indem man 100 Th. gepulverte Weinsäure in 650 Th. rauchender Salpetersäure löst und nach dem Erkalten 900 Th. reine Schwefelsäure zufügt, als seidenartig verschlungene Krystallmasse. Seine wässrige Lösung ist ausnehmend unbeständig; schon wenig über 0° erleidet sie unter Gasentwickelung Zersetzung, indem der Sauerstoff der Nitrogruppen oxydirend auf die benachbarten Theile des Molecüls wirkt; lässt man einige Tage bei niederer Temperatur stehen und erwärmt dann auf 40—50°, so erhält man Oxalsäure. Bei vorsichtiger Leitung der Selbstzersetzung gelingt es aber, als erstes Produkt die Dioxyweinsäure $CO_2H \cdot C(OH)_2 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$ zu isoliren, deren Bildung man sich durch eine vorher erfolgende Umlagerung der Nitroweinsäure in einen Salpetrigsäureester:

$$\begin{array}{ccc} CH(O \cdot NO_2) \cdot CO_2H & & C(OH)(O \cdot NO) \cdot CO_2H \\ | & \longrightarrow & | \\ CH(O \cdot NO_2) \cdot CO_2H & & C(OH)(O \cdot NO) \cdot CO_2H \end{array}$$

erklären kann. Da die Dioxyweinsäure durch Kohlensäureabspaltung leicht in Tartronsäure übergeht, so kann man unter gewissen Umständen auch Tartronsäure als Zersetzungsprodukt der Nitroweinsäure erhalten (vgl. S. 790).

Diacetylweinsäure[2] $C_2H_2(O \cdot C_2H_3O)_2(CO_2H)_2$. Das Anhydrid $C_8H_8O_7$ (aus Weinsäure und Acetylchlorid) schmilzt nicht ganz scharf bei 125—129° und geht an feuchter Luft in das Säurehydrat $C_8H_{10}O_8$ — eine zerfliessliche Substanz, die mit 3 Mol. Wasser bei 58° schmelzende Krystalle bildet, — über. Der Diäthylester $C_8H_8O_8(C_2H_5)_2$ (aus Weinsäurediäthylester und Acetylchlorid) schmilzt bei 66·5° und siedet bei 291—292°

Die **Linksweinsäure**[3] — die der gewöhnlichen Weinsäure optisch entgegengesetzte Modification — kann nach den S. 808—809 besprochenen Methoden durch Zerlegung der Traubensäure hergestellt werden. Sie besitzt den gleichen Schmelzpunkt und die gleiche Löslichkeit wie die Rechtsweinsäure; ihre Salze zeigen dieselbe Zusammensetzung, denselben Wassergehalt, dieselbe Löslichkeit wie die gewöhnlichen Tartrate; ihre Ester schmelzen und sieden bei derselben Temperatur, wie die Rechtsweinsäureester. Allein die Säure selbst sowohl wie ihre Salze und Derivate drehen die Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahles stets um denselben Betrag nach der einen Seite, wie die Rechtsweinsäure bezw. ihre Abkömmlinge nach der anderen Seite. Wo ferner eine

---

[1] Dessaignes, Ann. **82**, 362 (1852). Jb. **1857**, 306. — Henry, Ber. **3**, 533 (1870). — Demole, Ber. **10**, 1788 (1877). — Kekulé, Ann. **221**, 245 (1883). — Maquenne, Ann. ch. [6] **24**, 524 (1891).

[2] Pilz, Jb. **1861**, 368. — Wislicenus, Ann. **129**, 184 (1863). — Perkin, Ann. Suppl. **5**, 285 (1867). — Anschütz u. Pictet, Ber. **13**, 1178 (1880); **14**, 2790 (1881); **15**, 2242 (1882). — Colson, Compt. rend. **114**, 177, 417 (1892). — Guye, ebenda, 475. Ann. ch. [6] **25**, 202 (1892). — Freundler, Compt. rend. **115**, 509 (1892).

[3] Pasteur, Ann. ch. [3] **28**, 71 (1850); **38**, 460 (1853); **42**, 424 (1854). — Leidie, Compt. rend. **95**, 87 (1882). — Jungfleisch, Jb. **1883**, 1084. — Anschütz, Ber. **18**, 1398 (1885). Ann. **226**, 200 (1884); **247**, 111 (1888). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 372 (1889). — Bischoff u. Walden, Ber. **22**, 1814, 1820 (1889).

Krystallisation mit hemiëdrischen Flächen eintritt, findet man in der einen Reihe die hemiëdrischen Flächen auf der rechten, in der anderen Reihe auf der linken Seite (vgl. S. 78—79). In jeder Beziehung also — abgesehen von der Hemiëdrie und dem Vorzeichen des optischen Drehungsvermögens — sind Rechts- und Linksweinsäure identisch; wenn man sie aber mit anderen optisch activen Körpern combinirt, so beobachtet man nicht mehr Identität des Verhaltens, erhält vielmehr nun Verbindungen von wesentlich verschiedenen Eigenschaften. So krystallisirt z. B. das saure Cinchoninsalz der Rechtsweinsäure $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6$ mit $4H_2O$ und ist in absolutem Alkohol leicht löslich, während das entsprechende Salz der Linksweinsäure durchaus anders aussieht, mit $1H_2O$ krystallisirt und in Alkohol sehr wenig löslich ist. Ueber das verschiedene Verhalten gegen Pilze vgl. S. 809.

Die **Traubensäure** $C_4H_6O_6 + C_4H_6O_6$ (Paraweinsäure, Acidum racemicum) — die nach unseren jetzigen Kenntnissen als Verbindung von Rechts- und Linksweinsäure aufzufassende Modification (vgl. S. 801) — ist zuerst um das Jahr 1820 beobachtet worden; 1830 zeigte Berzelius, dass sie mit der Weinsäure gleich zusammengesetzt ist; es ist interessant, dass gerade dieser Fall von Verschiedenheit der Eigenschaften bei gleicher procentischer Zusammensetzung, den wir heute eher als einen Fall von Polymerie ansprechen, zur Einführung des Begriffs der Isomerie Veranlassung gegeben hat[1]. Man erhält die Traubensäure neben der Antiweinsäure (vgl. S. 810) aus der gewöhnlichen Weinsäure oder ihren Derivaten (Cinchoninsalzen, Estern) durch die Einwirkung höherer Temperaturen — ein Vorgang, der nach unseren heutigen Anschauungen auf der Aenderung der Configuration in einer gewissen Anzahl von Molecülen beruhen muss, die so weit fortschreitet, bis ebenso viel linksdrehende wie rechtsdrehende Molecüle vorhanden sind; es ist dies ein specieller Fall der sehr häufig beobachteten Erscheinung, dass optisch active Verbindungen durch Erhitzen ihr Drehungsvermögen verlieren[2]. Den Uebergang der Weinsäure in Traubensäure[3] bewerkstelligt man in einer für die Darstellung geeigneten Weise, indem man je 30 g Weinsäure mit 3—4 ccm Wasser 30 St. lang auf 175° erhitzt; fast die Gesammtmenge der Weinsäure wird unter diesen Umständen in Traubensäure verwandelt. Traubensäure entsteht ferner, wenn man gleiche Mengen Rechts- und Linksweinsäure in Lösung zusammenbringt[4], und zwar unter Wärmeentwickelung. Ueber synthetische Bildungsweisen der Traubensäure vgl. S. 812—814.

---

[1] Berzelius, Pogg. **19**, 319 (1830).

[2] Vgl. van't Hoff, Dix années etc., S. 49 (Rotterdam, 1887).

[3] Pasteur, Ann. **88**, 211 (1853). — Dessaignes, Compt. rend. **42**, 495, 524 (1856). Bull. **1863**, 356. — Jungfleisch, Bull. **18**, 201 (1872). Compt. rend. **85**, 805 (1877). — Ber. **14**, 2689 (1881).

[4] Pasteur, Ann. ch. [3] **28**, 78 (1850).

Aneinanderlagerung von Rechts- und Linksmolecülen mehr in physikalischem Sinne, ohne Aenderung der atomistischen Bindungsverhältnisse, zu thun haben, bleibt einstweilen eine offene Frage. Jedenfalls handelt es sich nur um eine lockere Vereinigung, die im Allgemeinen an den festen Aggregatzustand gebunden zu sein scheint. Wo Traubensäure oder ihre Derivate in den flüssigen oder gar gasförmigen Zustand übergehen, kann man in der Regel durch physikalische Bestimmungen nachweisen, dass nun nicht mehr eine Verbindung, sondern ein Gemenge vorliegt. So zeigen verdünnte Lösungen von Traubensäure und von Weinsäure gleichen Gefrierpunkt[1], gleiches elektrisches Leitvermögen[2], gleiches specifisches Gewicht[3] (concentrirte Traubensäurelösungen scheinen allerdings, wenn man nach ihrem Gefrierpunkt und specifischem Gewicht urtheilen darf, einen kleinen Bruchtheil unzerlegter Traubensäure zu enthalten); die Diäthylester der Traubensäure und der Rechtsweinsäure (beide flüssig) besitzen gleiches specifisches Gewicht, gleiches magnetisches Drehungsvermögen[4]; endlich führen Moleculargewichtsbestimmungen[5], an den Traubensäureestern im gasförmigen Zustand durch Dampfdichtemessung oder im gelösten Zustand auf kryoskopischem Wege ausgeführt, zu dem Werth der einfachen Weinsäureester.

Die **Antiweinsäure** (Mesoweinsäure, inactive Weinsäure) — die durch intramoleculare Compensation inactive Modification der Weinsäure (vgl. Configuration III auf S. 801) — kann neben Traubensäure aus gewöhnlicher Weinsäure durch Erhitzen der freien Säure mit Wasser oder des Cinchoninsalzes gewonnen werden[6]. Zur Darstellung empfiehlt es sich, je 30 g Weinsäure mit 3—4 ccm Wasser zwei Tage auf 165° zu erhitzen; aus dem dadurch entstandenen Gemisch von Traubensäure, Antiweinsäure und unveränderter Rechtsweinsäure kann man die Antiweinsäure in Folge der leichten Löslichkeit ihres sauren Kaliumsalzes abscheiden. Antiweinsäure ist auch durch Oxydation von Kohlenhydraten[7] und Erythrit[8] (vgl. S. 604) erhalten worden; über synthetische Bildungen vgl. S. 812—814.

Die Antiweinsäure krystallisirt in langen, prismatischen Krystallen von der Zusammensetzung $C_4H_6O_6 + H_2O$; die entwässerte Säure schmilzt[9] bei 139—143°; Antiweinsäure löst sich bei 15° in 0·8 Th. Wasser; in ihrem Leitvermögen[9] weicht sie erheblich von den activen Weinsäuren

---

[1] Raoult, Ztschr. f. physik. Chem. **1**, 186 (1877).
[2] Ostwald, ebenda, **3**, 372 (1889). [3] Marchlewski, Ber. **25**, 1556 (1892).
[4] Perkin, Journ. Soc. **51**, 362 (1887).
[5] Anschütz, Ber. **18**, 1399 (1885). Ann. **247**, 111 (1888).
[6] Pasteur, Ann. **88**, 212 (1853). — Dessaignes, Bull. **1863**, 356. — Jungfleisch, Compt. rend. **73**, 1769 (1872).
[7] Dessaignes, Ann. Suppl. **2**, 242 (1862). — Kiliani, Ann. **205**, 166 (1880). Ber. **14**, 2530 Anm. (1881).
[8] Przybytek, Ber. **14**, 1202 (1881); **17**, 1412 (1884).
[9] Bischoff u. Walden, Ber. **22**, 1816, 1820 (1889).

und der Traubensäure ab: K = 0·060 (vgl. S. 802, 810). Sehr wesentlich unterschieden von den stereoisomeren Modificationen ist sie ferner durch die leichte Löslichkeit des sauren Kaliumsalzes, das bei 19° nur 8 Th. Wasser zur Lösung erfordert, und durch den Wassergehalt ihres Calciumsalzes[1] $C_4H_4O_6Ca + 3H_2O$ (vgl. S. 804 u. 808). Im Gegensatz zu den flüssigen Diäthylestern der activen Weinsäuren (S. 805) ist der Antiweinsäurediäthylester[2] fest und krystallisirbar.

Während demnach unter den drei monomolecularen stereoisomeren Weinsäuremodificationen Rechts- und Linksweinsäure nur in Bezug auf den Sinn des optischen Drehungsvermögens, das Vorkommen hemiëdrischer Flächen, die Verbindungen mit anderen activen Substanzen, die Ernährungstüchtigkeit für Pilze differiren, dagegen in Schmelzpunkt und Löslichkeit der freien Säuren und ihrer Derivate, in der Leitfähigkeit etc. vollkommen übereinstimmen, begegnen wir in der inactiven Antiweinsäure einer Substanz, die in jeder Beziehung andere Eigenschaften aufweist und sich durchaus selbständig verhält. In den Raumformeln (vgl. S. 801), zu denen die stereochemische Theorie führt, finden diese Verhältnisse ihre Erklärung. Die Configurationen I und II unterscheiden sich von einander nur, wie Gegenstand und Spiegelbild; was in der einen rechts liegt, befindet sich in der anderen links; aber man übersieht am Modell sofort, dass bei correspondirender Stellung die Entfernungen jedes einzelnen Atoms bezw. jeder Gruppe von allen übrigen genau dieselben für die Configuration I sind wie für die Configuration II, dass demnach in den Molecülen beiderlei Art derselbe Gleichgewichtszustand herrschen muss; die den Configurationen entsprechenden Verbindungen werden daher Verschiedenheiten nur in einzelnen Eigenschaften zeigen können, für welche eben noch der subtile Unterschied enantiomorpher Formen von Belang ist. Aber die Configuration III ist in viel gröberer Weise von I und II unterschieden; durch keine Drehung kann man sie in eine solche Lage bringen, dass die Abstände sämmtlicher Atome bezw. Gruppen von einander ebenso gross sind wie in I und II; in den Molecülen dieser Art herrscht demnach ein anderer Gleichgewichtszustand, der auch für die entsprechende Verbindung durchgreifendere Verschiedenheit bedingen muss. (Vgl. ähnliche Verhältnisse bei den stereoisomeren Hexonsäuren, S. 772—774).

Dass auch der Antiweinsäure die Structurformel $CO_2H·CH(OH)·CH(OH)·CO_2H$ zukommt, kann aus den S. 812—814 angeführten synthetischen Bildungsweisen geschlossen werden; vor Allem aber kann die ausserdem einzig mögliche Formel einer Dioxybernsteinsäure $CO_2H·C(OH)_2·CH_2·CO_2H$ als ausgeschlossen gelten, da die Antiweinsäure in ihrem Verhalten durchaus keine Beziehungen zur Oxalessigsäure $CO_2H·CO·CH_2·CO_2H$ zeigt[3]. Unter den möglichen Configurationen (S. 801) ist I und II

[1] Anschütz, Ann. **226**, 198 (1884). [2] Anschütz, Ber. **21**, 519 (1888).
[3] Vgl. Anschütz, Ber. **21**, 518 1888).

in Folge der optischen Inactivität der Antiweinsäure zu verwerfen. Im Gegensatz zur Traubensäure hat sich die Antiweinsäure bei analog angestellten Spaltungsversuchen (vgl. S. 808—809) als unzerlegbar erwiesen[1,2]; die Configuration III giebt somit von dem gesammten Verhalten der Antiweinsäure befriedigende Rechenschaft.

Durch Erhitzen kann Antiweinsäure theilweise in Traubensäure verwandelt werden[1,3].

Synthetische Bildung von Weinsäuremodificationen. Wenn sich Weinsäure aus gesättigten Verbindungen bildet, die keine asymmetrischen Kohlenstoffatome aufweisen, so wird im Allgemeinen die Möglichkeit zur Bildung aller drei Configurationen I, II und III (S. 801) bestehen. Da die Configurationen I und II einem und demselben Gleichgewichtszustand entsprechen, so wird die Chance für die Bildung der einen ebenso gross sein wie für die Bildung der anderen; es werden sich demnach stets ebenso viele Rechtsweinsäuremoleküle bilden wie Linksweinsäuremoleküle; d. h. wir können bei synthetischen Processen dieser Art niemals die Entstehung activer Weinsäure, sondern müssen stattdessen die Entstehung von Traubensäure erwarten. Die Configuration III dagegen, die einen anderen Gleichgewichtszustand besitzt, wird in ihren Entstehungsbedingungen eine unabhängige Stellung einnehmen; die ihr entsprechende Antiweinsäure kann neben der Traubensäure in wechselnden Mengenverhältnissen oder vielleicht auch ausschliesslich oder umgekehrt gar nicht gebildet werden (vgl. S. 773). Als Beispiel für Reactionen dieser Art kann angeführt werden die Entstehung von Traubensäure durch Anwendung der Cyanhydrinreaction auf das Glyoxal[4]:

$$CHO\cdot CHO \longrightarrow CN\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CN \longrightarrow CO_2H\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$$

und durch die der Bildung von Pinakonen analog verlaufende Reduction der Glyoxylsäure mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung[5]:

$$\begin{matrix} CHO\cdot CO_2H \\ CHO\cdot CO_2H \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} CH(OH)\cdot CO_2H \\ | \\ CH(OH)\cdot CO_2H \end{matrix},$$

ferner die Reduction von Dioxyweinsäure[6] $CO_2H\cdot C(OH)_2\cdot C(OH)_2\cdot CO_2H$ mit Zink in saurer Lösung, welche Traubensäure und Antiweinsäure zugleich entstehen lässt.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn Weinsäure sich aus Dibrombernsteinsäure durch Auswechselung von Brom gegen Hydroxyl bildet:

$$CO_2H\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2H \longrightarrow CO_2H\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H;$$

---

[1] Pasteur, Ann. **88**, 212 (1853). [2] Przybytek, Ber. **17**, 1415 (1884).

[3] Dessaignes, Ann. **136**, 212 (1865). — Jungfleisch, Compt. rend. **75**, 1769 (1872).

[4] Schoyen, Ann. **132**, 168 (1864). — Strecker, Ztschr. Chem. **1868**, 216. — Staedel u. Gail, Ber. **11**, 1752 (1878).

[5] Genvresse, Compt. rend. **114**, 555 (1892). Bull. [3] **7**, 225 (1892). — Vgl. Debus, Ann. **166**, 127 (1872).

[6] Kekulé, Ann. **221**, 238 (1883).

nach der Theorie sollten, wenn keine Umlagerungen (vgl. S. 727—728) eintreten, die einzelnen stereoisomeren Modificationen der Dibrombernsteinsäure (S. 736) in die entsprechenden Modificationen der Dioxybernsteinsäure übergehen, d. h. gewöhnliche Dibrombernsteinsäure in Traubensäure, Isodibrombernsteinsäure in Antiweinsäure. Das Experiment liefert indess keine Bestätigung der so gezogenen Folgerung: man hat aus gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure[1] durch Kochen des Silbersalzes mit Wasser ein Gemenge von Traubensäure und Antiweinsäure, aus Isodibrombernsteinsäure[2] dagegen nur Traubensäure erhalten. In der Chemie der Weinsäuren ist dies der einzige Punkt, der einer befriedigenden Erklärung noch ermangelt.

Die eben erwähnte Bildung der Traubensäure aus Dibrombernsteinsäure stellt eine Synthese derselben aus den Elementen dar, da Dibrombernsteinsäure von dem Acetylen aus über die Zwischenstufen:

$$CH_2:CH_2;\quad CH_2(CN)\cdot CH_2(CN);\quad CO_2H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

aufgebaut werden kann. Traubensäure kann nun durch Krystallisation ihres Natriumammoniumsalzes in Rechts- und Linksweinsäure zerlegt werden (S. 808—809). Auf diese Weise gelang Jungfleisch[3] zum ersten Mal die durchaus „künstliche" Herstellung einer optisch activen organischen Verbindung ohne Benutzung von Organismen oder von Substanzen, deren Herstellung ausserhalb des Organismus noch nicht geglückt ist.

In stereochemischer Beziehung von besonderem Interesse ist der Uebergang von Fumar- und Maleïnsäure in Dioxybernsteinsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Aus den Raumgleichungen:

$$\begin{array}{l} H\text{———}\quad\text{———}CO_2H \\ CO_2H\text{———}|\text{———}H \end{array} + H_2O + O = \begin{array}{c} OH \\ H\text{—}|\text{—}CO_2H \\ CO_2H\text{—}|\text{—}H \\ OH \end{array} \text{ oder } \begin{array}{c} CO_2H \\ H\text{—}|\text{—}OH \\ CO_2H\text{—}|\text{—}OH \\ H \end{array};$$

$$\begin{array}{l} H\text{———}\quad\text{———}CO_2H \\ H\text{———}\quad\text{———}CO_2H \end{array} + H_2O + O = \begin{array}{c} CO_2H \\ H\text{—}|\text{—}OH \\ H\text{—}|\text{—}OH \\ CO_2H \end{array}$$

ergiebt sich, dass aus Fumarsäure gleiche Theile Rechts- und Linksweinsäure — d. h. Traubensäure —, aus Maleïnsäure dagegen Antiwein-

[1] Perkin u. Duppa, Ann. **117**, 132 (1861). — Kekulé, Ann. Suppl. **1**, 376 (1861). — Pasteur, Ann. Suppl. **2**, 242 Anm. (1862). — Jungfleisch, Jb. **1873**, 569.

[2] R. Demuth u. V. Meyer, Ber. **21**, 268 (1888).

[3] Compt. rend. **76**, 286 (1875).

säure gebildet werden sollte. Die Beobachtungen haben in der That gezeigt, dass aus Fumarsäure[1] lediglich Traubensäure, aus Maleïnsäure[2] Antiweinsäure entsteht[3].

Durch Oxydation bilden sich Traubensäure und Antiweinsäure auch aus Verbindungen von grösserer Kohlenstoffzahl, welche die Gruppe $>C{-}CH:CH{-}C<$ enthalten, unter Spaltung der Kohlenstoffkette; man wird aus der Bildung der einen oder anderen Säure auf die Configuration der Ausgangssubstanz schliessen dürfen. Traubensäure entsteht z. B. aus der Sorbinsäure (S. 518) und anderen ungesättigten Säuren[4]; Antiweinsäure dagegen ist durch Oxydation des Phenols[5] $C_6H_5(OH)$ — des Hydroxylderivats des cyclisch constituirten Benzols C_6H_6:

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ CH & & CH \\ | & & \| \\ CH & & CH \\ & CH & \end{array}$$

— erhalten worden.

Homologe der Weinsäuren bezw. Traubensäure. Citraweinsäure[6] $C_5H_8O_6$ $= CO_2H\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ (Methylweinsäure) wird in Form der zugehörigen Glycidsäure (Oxycitraconsäure) aus Citraconsäure durch Addition von unterchloriger Säure und Zersetzung des Additionsproduktes mit Barytwasser oder alkoholischem Kali:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\cdot CO_2H \\ \| \\ CH\cdot CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3\cdot CCl\cdot CO_2H \\ | \\ CH(OH)\cdot CO_2H \end{array} \text{ od. } \begin{array}{l} CH_3\cdot C(OH)\cdot CO_2H \\ | \\ CHCl\cdot CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3{-}C\cdot CO_2H \\ O\langle\ | \\ \quad CH\cdot CO_2H \end{array}$$

erhalten. Die Oxycitraconsäure $C_5H_6O_5$ krystallisirt aus Wasser, worin sie leicht löslich ist, mit 1 Mol. H_2O in grossen farblosen Krystallen, die an trockener Luft verwittern; beim Kochen mit Wasser zerfällt sie zum grössten Theil in Kohlensäure und Propionaldehyd; daneben entsteht die sehr zerfliessliche Citraweinsäure. — Dimethyltraubensäure[7] $C_6H_{10}O_6 = CO_2H\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CO_2H + H_2O$ ist aus Diacetyl $CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$ (vgl. S. 849) durch die Cyanhydrinreaction, aus Brenztraubensäure $CH_3\cdot CO\cdot CO_2H$ durch Einwirkung von Zink auf die alkoholische Lösung gewonnen worden (vgl. die Traubensäurebildung aus Glyoxylsäure, S. 812); die Säure schmilzt wasserfrei bei 178—179° unter Zersetzung.

[1] Tanatar, Ber. **12**, 2293 (1879). — Kekulé u. Anschütz, Ber. **13**, 2150 (1880). — Anschütz, Ann. **226**, 191 (1884).

[2] Tanatar, Ber. **13**, 1383 (1880). — Kekulé u. Anschütz, Ber. **14**, 713 (1881).

[3] Vgl. auch le Bel, Bull. **37**, 300 (1882).

[4] Doebner, Ber. **23**, 2372 (1890).

[5] Doebner, Ber. **24**, 1753 (1891).

[6] Carius, Ann. **129**, 164 (1864). — Morawski, J. pr. [2] **10**, 79 (1874); **11**, 430 (1875). — Scherks, Ann. **227**, 236 (1885). — Melikoff u. Feldmann, Ann. **253**, 87 (1889).

[7] Böttinger, Ann. **188**, 315 (1877). Ber. **25**, 397 (1892). — Fittig, Daimler u. Keller, Ann. **249**, 208 (1888).

C. Derivate der Glutarsäure und der alkylirten Glutarsäuren.

Monohydroxylderivate. α-Oxyglutarsäure[1] $C_5H_8O_5$ = $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ entsteht aus der entsprechenden Amidoglutarsäure (Glutaminsäure, s. S. 840) durch Einwirkung von salpetriger Säure und findet sich — vielleicht durch Zersetzung der Glutaminsäure entstanden — in der Rübenzuckermelasse; sie ist in reinem Zustand nicht isolirbar, da sie leicht in die Butyrolacton-γ-Carbonsäure $C_5H_6O_4$ = $CO_2H \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ (O— —CO) übergeht, welche bei 49—50° schmilzt und sehr zerfliesslich ist; durch Reduction mit Jodwasserstoff ist die Säure in normale Glutarsäure verwandelt worden. — β-Oxyglutarsäure[2] $C_5H_8O_5$ = $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ entsteht aus Acetondicarbonsäure durch Reduction mit Natriumamalgam, schmilzt bei 95°, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, liefert durch Kochen mit 60procentiger Schwefelsäure Glutaconsäure (S. 695), durch Reduction mit Jodwasserstoff Glutarsäure. — α-Methyl-α-Oxyglutarsäure[3] $C_6H_{10}O_5$ = $CO_2H \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ entsteht sowohl aus Isocaprolacton $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ (O— —CO) (vgl. S. 764), wie aus Isocapronsäure durch Oxydation mit Salpetersäure und kann leicht aus Lävulinsäure $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ mit Hülfe der Cyanhydrinreaction gewonnen werden; sie ist als freie Säure nicht isolirt, da sie leicht in die bei 69—70° schmelzende, im Vacuum unzersetzt destillirbare γ-Carbovalerolactonsäure $(CH_3)(CO_2H) \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ (O———CO) übergeht. — $\alpha\gamma_2$-Trimethyl-α-Oxyglutarsäure[4] $C_8H_{14}O_5$ = $CO_2H \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ entsteht als Lactonsäure $(CO_2H)(CH_3) \cdot C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2$ (O———CO) (Schmelzpunkt 103—104°), wenn das Anhydrid der aus Trimethylglutarsäure (vgl. S. 664, 674) durch Bromirung erhältlichen Bromtrimethylglutarsäure $CO_2H \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ durch kaltes Alkali zersetzt wird.

Dihydroxylderivate. Unsymmetrische (α-β) Dioxyglutarsäure[5] $C_5H_8O_6$ = $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ wird aus Glutaconsäure $CO_2H \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (S. 695) durch Addition von Brom und darauffolgende Auswechselung der Bromatome gegen Hydroxyl erhalten und schmilzt bei 155—156°. — Symmetrische (α-γ) Dioxyglutarsäure[6] $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ entsteht aus einer Dioxypropantricarbonsäure $(CO_2H)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, welche durch Oxydation der Isosaccharinsäure (vgl. S. 777—778) gebildet wird, beim Erhitzen durch Kohlensäureabspaltung; sie beginnt unter Wasserverlust bei ca. 106° zu erweichen, ist aber erst bei viel höherer Temperatur völlig geschmolzen. — Symmetrische Dimethyldioxyglutarsäure[7] $C_7H_{12}O_6$ = $CO_2H \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ ist aus

[1] Ritthausen, J. pr. **103**, 239 (1868). — Dittmar, J. pr. [2] **5**, 338 (1872). — Markownikow, Ann. **182**, 347 (1876). — v. Lippmann, Ber. **15**, 1156 (1882); **24**, 3301 (1892). — Bredt, Ann. **208**, 66 (1881). — Wolff, Ann. **260**, 126 (1890).

[2] v. Pechmann u. Jenisch, Ber. **24**, 3250 (1891). — Anschütz, Ber. **25**, 1976 Anm. (1892).

[3] Fittig u. Bredt, Ann. **208**, 62 (1881). — Bredt, Ber. **14**, 1781 (1881). — Kreçkeler, Block u. Tollens, Ber. **18**, 2018 (1885); **19**, 706 (1886). Ann. **238**, 287 (1886).

[4] Auwers u. V. Meyer, Ber. **23**, 307 (1890)

[5] Kiliani, Ber. **18**, 2517 (1885). [6] Ebenda, 2516.

[7] Zelinsky, Ber. **24**, 4006 (1891). — Auwers u. Jackson, Ber. **23**, 1615 (1890). — Auwers u. Kauffmann, Ber. **25**, 3221 (1892).

Acetylaceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ durch die Cyanhydrinreaction, ferner aus Dimethylglutarsäure (S. 674) durch Ueberführung in Dibromdimethylglutarsäure und Auswechselung der Bromatome gegen Hydroxyl gewonnen. Sie existirt in zwei stereoisomeren Modificationen, von denen die eine als Säurehydrat nicht beständig ist, sondern unter Wasserverlust in die bei 188—190° schmelzende Lactonsäure

$$C_7H_{10}O_5 = CO_2H \cdot \underset{|\!\!-\!\!-\!\!-\,O\,-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\,CO\!\!-|}{C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH)}$$

übergeht, während die andere als zweibasisches Säurehydrat (oder etwa als Lactonsäure mit einem Molecül Krystallwasser?) isolirbar ist. Durch Destillation der bei 188—190° schmelzenden Lactonsäure erhält man das bei 104—105° schmelzende, in kaltem Wasser fast unlösliche Dilacton

$$C_7H_8O_4 = CH_3 \cdot \overset{CO\text{———}O}{\underset{O\text{———}CO}{CH \cdot CH_2 \cdot C}} \cdot CH_3.$$

Ueber die namentlich vom stereochemischen Standpunkt aus interessanten Uebergänge dieser Verbindungen in einander, sowie ihre Beziehungen zu den Bromderivaten der Dimethylglutarsäuren vgl. die Originalliteratur.

Die verschiedenen stereoisomeren Modificationen der **Trioxyglutarsäure** $C_5H_8O_7 = CO_2H \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot CH(OH) \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot CO_2H$ sind als Oxydationsprodukte der Pentosen $CHO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$ (S. 891—894) von Wichtigkeit für die Kenntniss der Zuckergruppe. Das Molecül der Trioxyglutarsäure enthält zwei gleichartig unsymmetrische Kohlenstoffatome; man könnte daher denken, dass aus der Theorie sich hier dieselben Isomeriemöglichkeiten ergeben wie bei der Dioxybernsteinsäure; allein man erkennt am Modell leicht, dass die Verhältnisse hier anders liegen, weil auch das in der Mitte befindliche Kohlenstoffatom bei räumlich verschiedenartiger Anordnung um die beiden benachbarten Kohlenstoffatome unsymmetrisch wird. Von der Raumformel der Glutarsäure

```
      CO2H
       |
  H —— | —— H
  H —— | —— H
  H —— | —— H
       |
      CO2H
```

(vgl. über derartige Projectionsformeln S. 667 und Kap. 35)

kann man sich die folgenden vier Raumformeln für Trioxyglutarsäuren[1] ableiten:

```
      CO2H            CO2H            CO2H            CO2H
  H —— | —— OH    H —— | —— OH    H —— | —— OH   OH —— | —— H
  H —— | —— OH   OH —— | —— H     H —— | —— OH   OH —— | —— H  .
  H —— | —— OH    H —— | —— OH   OH —— | —— H     H —— | —— OH
      CO2H            CO2H            CO2H            CO2H
       I               II              III             IV
```

[1] Vgl. E. Fischer, Ber. **24**, 1839 (1891).

Man übersieht am Modell, dass I mit seinem Spiegelbild zur Deckung gebracht werden kann, demnach einer durch intramoleculare Compensation inactiven Verbindung entsprechen muss; dasselbe gilt für die von I verschiedene Configuration II, und die Theorie lässt demnach hier zwei inactive Modificationen von der Art der Antiweinsäure voraussehen. Die Configurationen III und IV stehen dagegen zu einander in dem Verhältniss enantiomorpher Gebilde, sie entsprechen demnach einer rechtsdrehenden und einer linksdrehenden Trioxyglutarsäure, die sich endlich zu einer fünften racemischen Modification vereinigen könnten.

Man kennt zur Zeit drei Trioxyglutarsäuren, die sämmtlich aus Zuckerarten bezw. aus den Zuckern nahestehenden Verbindungen durch Oxydation erhalten sind: 1. Trioxyglutarsäure, aus *l*-Arabinose[1] durch Oxydation mit Salpetersäure, bildet weisse Wärzchen vom Schmelzpunkt 127°, ist optisch activ ($[\alpha]_D^{20}$ in annähernd 10procentiger wässriger Lösung = — 22·7°) und entspricht daher einer der Configurationen III oder IV; dieselbe Säure ist durch Oxydation von Sorbinose (vgl. S. 903, 912), Rhamnose (vgl. S. 894) und Quercit (vgl. Bd. II) erhalten worden. 2. Inactive Trioxyglutarsäure aus Xylose[2] krystallisirt in langgestreckten Tafeln vom Schmelzpunkt 152° und geht beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung auf dem Wasserbade nicht in eine Lactonsäure über. 3. Inactive Trioxyglutarsäure aus Ribose[3] (bezw. Ribonsäure, vgl. S. 776) geht beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung im Vacuum in eine Lactonsäure über, welche in kleinen Nädelchen krystallisirt, bei 160° zu erweichen beginnt, bei 170—171° schmilzt. Die beiden inactiven Säuren sind als Glutarsäureabkömmlinge durch Ueberführung in Glutarsäure mittelst Jodwasserstoff (vgl. S. 744) charakterisirt; der Säure aus Xylose kommt die Configuration II, der Säure aus Ribose die Configuration I zu, wie später (S. 912) näher begründet werden wird.

D. Derivate der Adipinsäure.

Unter Uebergehung der in geringer Zahl bekannten und wenig wichtigen Mono-, Di- und Trihydroxylderivate der Adipinsäure seien hier nur die **Tetraoxyadipinsäuren**

$$C_6H_{10}O_8 = CO_2H\cdot\overset{}{\underset{*}{C}}H(OH)\cdot\underset{\circ}{C}H(OH)\cdot\underset{\circ}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)\cdot CO_2H$$

besprochen. Der Umstand, dass in dem Molecül dieser Säuren vier asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten sind, bedingt die Existenzmöglichkeit einer grösseren Zahl von stereoisomeren, structurdentischen

[1] Kiliani, Ber. **21**, 3006 (1888). — Kiliani u. Scheibler, Ber. **21**, 3278 (1888); **22**, 519 (1889). — Will u. Peters, Ber. **22**, 1698 (1889). — E. Fischer, Ber. **24**, 1844 (1891).

[2] E. Fischer, Ber. **24**, 1842, 2686 (1891). — E. Fischer u. Piloty, ebenda, 4224.

[3] E. Fischer u. Piloty, Ber. **24**, 4222 (1891).

Modificationen; unter den vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen kann man zwei Paare von je zweien unterscheiden, die gleichartig unsymmetrisch sind (in der Formel durch die Zeichen * und ° angedeutet); die Verhältnisse liegen daher hier genau so wie bei den sechswerthigen Alkoholen (S. 606ff.):

$$CH_2(OH)\cdot \underset{*}{C}H(OH)\cdot \underset{\circ}{C}H(OH)\cdot \underset{\circ}{C}H(OH)\cdot \underset{*}{C}H(OH)\cdot CH_2(OH);$$

jedem Hexit muss eine Tetraoxyadipinsäure entsprechen; bezüglich der Ableitung der möglichen Raumformeln (8 activen, 2 inactiven, 4 racemischen Modificationen entsprechend) und ihre Vertheilung auf die bekannten Säuren sei auf das Kapitel „Zuckerarten“ (S. 904 ff.) verwiesen.

Wegen ihrer Beziehungen zu den Zuckerarten verdienen diese Säuren eben besondere Aufmerksamkeit. In der Reihe der um jede Aldohexose sich gruppirenden, durch directe Oxydation bezw. Reduction wechselseitig in einander überführbaren Verbindungen werden die Endpunkte einerseits von den Hexiten, andererseits von den Tetraoxyadipinsäuren gebildet:

$$\begin{array}{ccccccccc} CH_2\cdot OH & & CHO & & CO_2H & & CO_2H & & CO_2H \\ | & & | & & | & & | & & | \\ \{CH\cdot OH\}_4 & \longleftarrow & \{CH\cdot OH\}_4 & \longrightarrow & \{CH\cdot OH\}_4 & \longrightarrow & \{CH\cdot OH\}_4 & \longrightarrow & \{CH\cdot OH\}_4. \\ | & & | & & | & & | & & | \\ CH_2\cdot OH & & CH_2\cdot OH & & CH_2\cdot OH & & CHO & & CO_2H \\ \text{Hexite} & & \text{Hexosen} & & \text{Hexonsäuren} & & \text{Aldehydsäuren} & & \text{Tetraoxyadipinsäuren} \end{array}$$

Dieser Beziehung entsprechend gewinnt man die Tetraoxyadipinsäuren durch Oxydation — meist mit Salpetersäure — aus den Hexonsäuren (vgl. S. 769—770) oder aus den Hexosen (wie Traubenzucker, Mannose etc.) oder aus complicirteren Kohlehydraten, welche durch hydrolytische Spaltung Hexosen liefern (wie Milchzucker, Stärke, Pflanzenschleim, Gummi etc.). Umgekehrt können die Tetraoxyadipinsäuren in Form der zugehörigen Lactonsäuren oder Dilactone durch Natriumamalgam über die Stufen der Aldehydsäuren und Hexonsäuren hinweg bis zu den Hexosen und Hexiten wieder reducirt werden (vgl. S. 768). Durch energische Reduction — mittelst Jodwasserstoff (vgl. S. 744) — werden sie in Adipinsäure übergeführt.

Von Interesse ist die Umwandlung der Tetraoxyadipinsäuren in Furfuranderivate[1]. Beim Erhitzen mit starken Säuren liefern sie unter Abspaltung von Wasser die sogenannte Dehydroschleimsäure — eine Furfurandicarbonsäure (vgl. Bd. II):

$$\begin{array}{ll} CH(OH)\text{—}CH(OH) & \\ | \qquad\qquad\quad | & \\ CH(OH)\quad CH(OH) & - 3H_2O = \\ | \qquad\qquad\quad | & \\ CO_2H \qquad CO_2H & \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH - CH \\ \| \qquad \| \\ C \qquad C \\ \diagup \quad \diagdown \diagup \quad \diagdown \\ CO_2H \quad O \quad CO_2H \end{array} ;$$

[1] Vgl. E. Fischer, Ber. **24**, 2140 (1891).

beim Erhitzen für sich liefern einige Säuren die Brenzschleimsäure — eine Furfuranmonocarbonsäure:

```
CH——CH
‖    ‖
CH   C        .
 \  / \
  O    CO2H
```

Durch trockene Destillation der Ammoniumsalze[1] bezw. durch Erhitzen der Säuren mit Schwefelbarium[2] können Derivate der dem Furfuran analog constituirten cyclischen Stammsubstanzen Pyrrol bezw. Thiophen:

```
CH——CH              CH——CH
‖    ‖              ‖    ‖
CH   CH     und     CH   CH
  \ /                 \ /
  NH                   S
```

erhalten werden.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf einige Tetraoxyadipinsäuren[3] führt zur Bildung von Dichlormuconsäuren (vgl. S. 696—697).

1. **Mannozuckersäuren:** die Oxydationsprodukte der Mannite, Mannosen und Mannonsäuren; Raumformeln vgl. S. 911.

d-Mannozuckersäure[4] bleibt beim Eindampfen der wässrigen Lösung als

```
                    CO————————O
                    |         |
Dilacton C6H6O6 = CH(OH)·CH·CH·CH(OH)
                          |         |
                          O—————————CO
```

zurück, welches aus Wasser in farblosen langen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirt, zwischen 180° und 190° unter Gasentwickelung schmilzt, in warmem Wasser leicht löslich ist, in der Wärme Fehling'sche Lösung sehr stark reducirt und nach rechts dreht ($[\alpha]_D^{23}$ in 4 procentiger wässriger Lösung = + 201·8°); sie bildet kein schwer lösliches saures Kaliumsalz, wie die Zuckersäuren (vgl. S. 820); ihr Doppelhydrazid $C_6H_8O_6(NH\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$ schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 212° und ist selbst in heissem Wasser fast unlöslich. — *l*-Mannozuckersäure[5] (früher Metazuckersäure genannt) liefert ein Dilacton, welches mit 2 Mol. Krystallwasser in bei 68° schmelzenden Krystallen anschiesst, wasserfrei gegen 180° schmilzt und dem Dilacton der *d*-Mannozuckersäure optisch entgegengesetzt ist; durch Essigsäureanhydrid wird es in ein bei 155° schmelzendes Diacetylderivat $C_6H_4O_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ übergeführt. — *i*-Mannozuckersäure[6] bildet ein Dilacton, das unter völliger Zersetzung gegen 190° schmilzt, und ein bei 220—225° schmelzendes Dihydrazid.

2. **Zuckersäuren:** die Oxydationsprodukte der Sorbite, Glucosen und Gulosen, Gluconsäuren und Gulonsäuren (vgl. S. 780—781); Raumformeln vgl. S. 911.

d-Zuckersäure[7] ist schon frühzeitig als Produkt der Oxydation von Rohr-

[1] Vgl. Bell, Ber. **10**, 1861 (1877). — Bell u. Lapper, ebenda, 1961.

[2] Paal u. Tafel, Ber. **18**, 456 (1885).

[3] Liès-Bodart, Ann. **100**, 325 (1856). — Bell, Ber. **12**, 1272 (1879). — de la Motte, ebenda, 1571. — Ruhemann u. Dufton, Journ. Soc. **59**, 26 (1891).

[4] E. Fischer u. Wirthle, Ber. **24**, 539 (1891). — E. Fischer, ebenda, 1845. — Easterfield, Journ. Soc. **59**, 306 (1891).

[5] Kiliani, Ber. **20**, 341, 2710 (1887); **21**, 1422 (1888); **22**, 524 (1889).

[6] E. Fischer u. Smith, Ber. **24**, 544 (1891).

[7] Vgl. die Citate unter Nr. 1 auf S. 820.

zucker mit Salpetersäure beobachtet und vielfach untersucht worden; man gewinnt sie am besten durch Erhitzen von Stärke mit Salpetersäure und reinigt sie durch Krystallisation ihres sauren Kaliumsalzes. Die freie Säure bildet einen Syrup, der allmählich zu den bei 130—132° schmelzenden Krystallen der Zuckerlactonsäure $C_6H_8O_7$ = $CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH)$ erstarrt; letztere reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und ist rechtsdrehend. Für die Zuckersäure charakteristisch ist ihr schwer lösliches saures Kaliumsalz $C_6H_9O_8K$, welches in Nadeln krystallisirt und 89 Th. Wasser von 7° zur Lösung bedarf. Durch Einwirkung von Acetylchlorid liefert Zuckersäure ein Diacetyldilacton $C_6H_4O_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$, welches bei 188° schmilzt; das Dihydrazid der Zuckersäure schmilzt gegen 210° unter Zersetzung. — *l*-Zuckersäure[2,3] ist ebenfalls durch das schwer lösliche saure Kaliumsalz, das dem Salz der *d*-Zuckersäure zum Verwechseln ähnlich, aber optisch entgegengesetzt ist, besonders charakterisirt; 1 Th. desselben bedarf bei 15° 68 Th. Wasser zur Lösung. — *i*-Zuckersäure[2] liefert ein ebenfalls schwerlösliches saures Kaliumsalz, das aber, abgesehen von der optischen Inaetivität, auch schon durch die äussere Form von den activen Salzen unterschieden werden kann.

(Lacton-Brücke: O———CO, verbindet das zweite CH mit dem CO des Carboxyls)

3. **Schleimsäure, Alloschleimsäure** und **Taloschleimsäure.** Die gewöhnliche Schleimsäure — schon von SCHEELE 1780 durch Oxydation des Milchzuckers erhalten — ist das Oxydationsprodukt des Dulcits, der Galactosen und Galactonsäuren. Sie ist optisch inactiv und muss als eine durch intramoleculare Compensation inactive Modification aufgefasst werden[4], da sie sowohl aus *d*-Galactose wie aus *l*-Galactose — also aus zwei einander optisch entgegengesetzten Verbindungen von unsymmetrischer Structur $CHO \cdot \{CH \cdot OH\}_4 \cdot CH_2(OH)$ durch Oxydation entsteht, umgekehrt aber durch Reduction die racemische, spaltbare *i*-Galactonsäure (*d*-Galactonsäure + *l*-Galactonsäure) liefert (vgl. S. 783), ferner auch bei der Krystallisation ihrer Salze mit optisch activen Alkaloïden sich als nicht spaltbar erweist (vgl. auch über die Configuration der Schleimsäure S. 912). Beim Erhitzen mit Pyridin verwandelt sie sich theilweise in die Alloschleimsäure, welche ihrerseits wieder durch Erhitzen mit Pyridin theilweise in gewöhnliche Schleimsäure übergeht (vgl. S. 772); auch die Alloschleimsäure ist inactiv. Die Taloschleimsäure endlich ist das Oxydationsprodukt der Talose und Talonsäure, ist optisch activ und kann durch Erhitzen mit Pyridin theilweise in gewöhnliche Schleimsäure verwandelt werden.

---

[1] TROMMSDORF, Ann. **8**, 36 (1833). — GUÉRIN, ebenda, 24. — THAULOW, Ann. **27**, 113 (1838). — HESS, Berz. Jb. **18**, 277 (1839). — LIEBIG, Ann. **113**, 4 (1860). — HEINTZ, Ann. **51**, 183 (1844). Pogg. **105**, 211 (1858); **111**, 165, 291 (1860). — HORNEMANN, Jb. **1863**, 381. — BALTZER, Ann. **149**, 237 (1868). — KILIANI, Ber. **14**, 2529 (1881). — A. HERZFELD, Ann. **220**, 354 (1883). — MAQUENNE, Bull. **48**, 719 (1887). — SOHST u. TOLLENS, Ann. **245**, 1 (1888). — SCHRÖTTER, Monatsh. **9**, 442 (1888). — E. FISCHER u. PILOTY, Ber. **24**, 521 (1891).

[2] E. FISCHER, Ber. **23**, 2621 (1890).

[3] E. FISCHER u. STAHEL, Ber. **24**, 534 (1891).

[4] E. FISCHER u. HERTZ, Ber. **25**, 1247 (1892). — RUHEMANN u. DUFTON, Journ. Soc. **59**, 753 (1891).

Schleimsäure[1,2] (Acidum mucicum) wird am besten durch Oxydation von Milchzucker mit Salpetersäure gewonnen, bildet ein weisses Krystallpulver, schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 213° und ist im Gegensatz zu den Zuckersäuren in kaltem Wasser schwer löslich. Sie reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Beim Kochen mit Wasser geht sie in eine Lactonsäure über, die bisher nicht krystallisirt erhalten werden konnte, im Gegensatz zur Schleimsäure selbst leicht löslich in absolutem Alkohol ist, beim Eindampfen der wässrigen Lösung aber zum grossen Theil, beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure oder verdünnter Salpetersäure fast momentan wieder in Schleimsäure verwandelt wird. Durch Einwirkung von Acetylchlorid liefert Schleimsäure die Tetraacetylschleimsäure $C_4H_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_4(CO_2H)_2 + 2H_2O$ (Schmelzpunkt 266°), der Schleimsäurediäthylester $C_4H_4(OH)_4)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Schmelzpunkt 158°) den Tetraacetylschleimsäurediäthylester $C_4H_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ (Schmelzpunkt 177°). Das Dihydrazid der Schleimsäure $C_4H_4(OH)_4(CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$ schmilzt bei 238—240°. — Alloschleimsäure[3] krystallisirt in kleinen, zu Knollen vereinigten Nädelchen, schmilzt nicht ganz constant zwischen 166° und 171°, ist in Wasser viel leichter löslich als die Schleimsäure (in 10—12 Th. kochendem Wasser), in Alkohol sehr schwer löslich, verwandelt sich beim Abdampfen der wässrigen Lösung in ein lactonartiges Produkt, das in Alkohol leicht löslich ist, und liefert ein gegen 213° schmelzendes Dihydrazid. — Taloschleimsäure[4] krystallisirt in viereckigen Blättchen, schmilzt gegen 158° und ist selbst in kaltem Wasser sehr leicht, desgleichen in warmem absolutem Alkohol löslich; sie reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, ist rechtsdrehend; ihr saures Kaliumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich.

4. **Isozuckersäure**[5] — eine einstweilen isolirt dastehende, mit den übrigen Tetraoxyadipinsäuren nicht in nähere Beziehung gebrachte Säure — ist durch Oxydation von Glucosamin mit Salpetersäure erhalten, bildet rhombische Krystalle, schmilzt bei 185°, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und dreht nach rechts ($[\alpha]_D^{20}$ in 4 procentiger wässriger Lösung = + 46·12). Ihr saures Kaliumsalz $C_6H_9O_8K + {}^1/_2H_2O$ (bei 100° wasserfrei) ist in Wasser leicht löslich. Ihr Diäthylester $C_4H_4(OH)_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ schmilzt bei 73°, kann fast unzersetzt destillirt werden, ist in Wasser leicht löslich und liefert, mit Acetylchlorid behandelt, den bei 47° schmelzenden Tetraacetyldiäthylester $C_4H_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$.

E. Derivate der Pimelinsäure.

Die **Pentaoxypimelinsäuren** $C_7H_{12}O_9$

$$CO_2H\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$$

sind die Oxydationsprodukte der Heptosen bezw. Heptonsäuren (S. 784—785).

---

[1] E. FISCHER u. HERTZ, Ber. **25**, 1247 (1892).

[2] MALAGUTI, Ann. ch. [2] **63**, 86 (1836). Ann. **15**, 179 (1835). — HAGEN, Ann. **64**, 347 (1848). — LAURENT, Ann. **76**, 359 (1850). — JOHNSON, Ann. **94**, 225 (1855). — SCHWANERT, Ann. **116**, 265 (1860). — CRUM-BROWN, Ann. **125**, 19 (1863). — WISLICENUS u. WERIGO, Ann. **129**, 194 (1864). — LIMPRICHT, Ann. **165**, 253 (1872). — HEINZELMANN, Ann. **193**, 186 (1878). — KLINKHARDT, J. pr. [2] **25**, 41 (1881). — KILIANI, Ber. **14**, 2529 (1881); **15**, 34 (1882). — SCHMITT u. COBENZL, Ber. **17**, 599 (1884). — KENT u. TOLLENS, Ann. **227**, 221 (1884). — BÜLOW, Ann. **236**, 196 (1886). — MAQUENNE, Bull. **48**, 719 (1887). — E. FISCHER, Ber. **24**, 2140 (1891). — RUHEMANN u. DUFTON, Journ. Soc. **59**, 26, 753 (1891). — v. LIPPMANN, Ber. **25**, 3218 (1892).

[3] E. FISCHER, Ber. **24**, 2136 (1891). [4] E. FISCHER, Ber. **24**, 3625 (1891).

[5] TIEMANN, Ber. **17**, 247 (1884). — TIEMANN u. HAARMANN, Ber. **19**, 1257 (1886).

Die Pentaoxypimelinsäure aus α-Glucoheptonsäure[1] liefert eine bei 143° schmelzende inactive Lactonsäure $C_7H_{10}O_8$, diejenige aus β-Glucoheptonsäure[2] eine gegen 177° schmelzende, stark rechtsdrehende Lactonsäure; die Pentaoxypimelinsäure aus *d*-Mannoheptonsäure[3] ist ebenfalls optisch activ.

V. Hydroxylderivate von Tricarbonsäuren.

Die **Citronensäure** $C_6H_8O_7$, die als ein Hydroxylderivat der Tricarballylsäure:

$$CO_2H \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$$

(α-Oxy-ωαω'-Propantricarbonsäure) aufzufassen ist, verdient besonders wegen ihres sehr häufigen Vorkommens in Pflanzentheilen[4] Interesse. Erwähnt sei ihr Vorkommen in den Johannisbeeren, den Preisselbeeren, den unreifen Maulbeeren, im Rübensaft, in Leguminosensamen; häufig findet sie sich zugleich mit Aepfelsäure und Weinsäure. Zu ihrer fabrikmässigen Darstellung dient der Saft noch nicht ganz reifer Citronen, der etwa 6—7 % freie Citronensäure enthält; man scheidet die Säure zunächst in Form ihres in der Hitze schwer löslichen Calciumsalzes ab, setzt sie dann aus letzterem Salze wieder durch Zersetzung mit Schwefelsäure in Freiheit und gewinnt sie endlich durch Eindampfen der Lösung im Vacuum und Krystallisation. Citronensäure wird hauptsächlich als Aetzbeize in der Zeugdruckerei, ferner für Limonaden etc. verwendet.

Synthetisch[5] ist sie aus symmetrischem Dichlorhydrin, ferner aus Acetessigester unter Benutzung mehrerer Zwischenstufen erhalten worden:

1. Synthese aus Dichlorhydrin:

$$\begin{array}{cccccc}
CH_2Cl & CH_2Cl & CH_2\cdot Cl & CH_2Cl & CH_2\cdot CN & CH_2\cdot CO_2H \\
| & | & | & | & | & | \\
CH(OH) \rightarrow & CO \text{ (vgl. S. 869)} \rightarrow & C\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix} \rightarrow & C\begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix} \rightarrow & C\begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix} \rightarrow & C\begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix} . \\
| & | & | & | & | & | \\
CH_2Cl & CH_2Cl & CH_2\cdot Cl & CH_2Cl & CH_2\cdot CN & CH_2\cdot CO_2H
\end{array}$$

2. Synthese aus Acetessigester:

---

[1] Kiliani, Ber. **19**, 1918 (1886). — E. Fischer, Ann. **270**, 91 (1892).

[2] E. Fischer, Ann. **270**, 89 (1892).

[3] Hartmann, Ann. **272**, 194 (1892).

[4] Vgl. Tilloy, Berz. Jb. **8**, 245 (1829). — Liebig, Ann. **5**, 141 (1833). — Braconnot, Jb. **1849**, 486. — Michaelis, Jb. **1851**, 394. — Bertagnini, Jb. **1855**, 478. — Wittstein, Jb. **1857**, 520. — Lancaster, Plummer, Jb. **1860**, 562. — Rochleder, Ann. **80**, 322 (1851). — Willigk, Ann. **82**, 343 (1852). — Dessaignes, Ann. **89**, 120 (1854). — Schrader, Ann. **121**, 370 (1862). — G. Stein, Ber. **12**, 1603 (1871). — Graeger, Jb. **1873**, 590. — Wright u. Patterson, Ber. **11**, 152 (1878). — Haitinger, Monatsh. **2**, 485 (1881). — Ritthausen, J. pr. [2] **29**, 357 (1884). — Hilger u. Gross, Jb. **1886**, 1815. — Klinger u. Buyard, Jb. **1887**, 2303. — Kossowitsch, Ber. **20c**, 549 (1887).

[5] Grimaux u. Adam, Bull. **36**, 21 (1881). — Haller u. Held, Ann. ch. [6] **23**, 145 (1891). — Vgl. auch Andreoni, Ber. **13**, 1394 (1880). — Kekulé, ebenda, 1686.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2\cdot Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2\cdot CN \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{c} CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ C\begin{smallmatrix} OH \\ CN \end{smallmatrix} \\ | \\ CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2\cdot CO_2H \\ | \\ C\begin{smallmatrix} OH \\ CO_2H \end{smallmatrix} \\ | \\ CH_2\cdot CO_2H \end{array}.$$

Durch die glatte Ueberführbarkeit in Aconitsäure und Tricarballylsäure (S. 701 und 703) ist Citronensäure als ein Hydroxylderivat der Tricarballylsäure gekennzeichnet; die Synthese aus Acetessigester lässt über die Stellung der Hydroxylgruppe keinen Zweifel.

Citronensäure schiesst gewöhnlich mit 1 Mol. Krystallwasser in wasserhellen Krystallen an, die in Wasser und Alkohol[1] leicht, in Aether[1,2] weniger leicht löslich sind; die wasserhaltige Säure schrumpft zwischen 70° und 75° unter Wasserabgabe zusammen, verliert im Exsiccator[3] das Krystallwasser oft erst nach langer Zeit. Dampft man die wässrige Lösung bis zu einer Temperatur von 130° ein, so scheidet sich beim Erkalten die wasserfreie Säure[4] in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 153° ab; sie besitzt die merkwürdige Eigenschaft, beim Umkrystallisiren aus kaltem Wasser immer wieder wasserfrei anzuschiessen. Dissociationsconstante[5] $K = 0{\cdot}081$.

Dass Citronensäure beim Erhitzen für sich auf etwa 175° in Akonitsäure, bei der Destillation in Itaconsäure und Citraconsäure (unter gleichzeitiger Bildung von Aceton) übergeht, ist schon S. 689—690 und S. 703 besprochen. Bei der Destillation von citronensauren Salzen mit Aetzkalk[6] werden neben anderen Produkten Aceton und Propionaldehyd gebildet. Ein stufenweiser glatter Abbau zum Aceton[7] gelingt bei der Zersetzung mit concentrirter Schwefelsäure; es tritt zunächst die allgemeine Reaction der α-Oxysäuren — Abspaltung von Ameisensäure (vgl. S. 753) — ein, die hier zur Bildung von Acetondicarbonsäure führt; letztere Säure zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Aceton:

$$\begin{array}{c} CH_2\cdot CO_2H \\ | \\ C\begin{smallmatrix} OH \\ CO_2H \end{smallmatrix} \\ | \\ CH_2\cdot CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2\cdot CO_2H \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\cdot CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}.$$

[1] Bourgoin, Bull. **29**, 244 (1878). [2] v. Lippmann, Ber. **12**, 1650 (1879).
[3] Grosjean, Journ. Soc. **43**, 331 (1883).
[4] Buchner u. Witter, Ber. **25**, 1159 (1892).
[5] Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 568 (1892). — Walker, Journ. Soc. **61**, 708 (1892).
[6] Freydl, Monatsh. **4**, 151 (1883). — Bischoff u. Hausdörfer, Ber. **23**, 1915 (1890).
[7] v. Pechmann, Ber. **17**, 2542 (1884).

Citronensaure Salze können in Gährung[1] versetzt werden; bei der Spaltpilzgährung tritt namentlich Essigsäure auf.

Unter den **Salzen**[2] der Citronensäure sind nur die der Alkalien in Wasser leicht löslich. Besonders charakteristisch ist das tertiäre **Calciumsalz** $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$, welches in kochendem Wasser schwerer löslich als in kaltem ist; fügt man daher zu Citronensäurelösung Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction, so bleibt die Mischung klar; beim Kochen aber trübt sie sich unter Abscheidung des Calciumsalzes, das beim Erkalten im verschlossenen Gefäss sich wieder nahezu vollständig auflöst.

Ester der Citronensäure[3]. Der Citronensäuretrimethylester $C_3H_4(OH)(CO_2\cdot CH_3)_3$ bildet gut ausgebildete Krystalle, schmilzt bei 78·5—79°, siedet unter 16 mm Druck bei 176°, unter gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt bei 283—287° und kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Der Triäthylester $C_3H_4(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)_3$ ist eine dicke Flüssigkeit, geruchlos, siedet unter 17 mm Druck bei 185° und besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·137; in seiner ätherischen Lösung löst sich Natrium auf, indem sich vermuthlich die Natriumverbindung $C_3H_4(ONa)(CO_2\cdot C_2H_5)_3$ bildet; durch Umsetzung mit Jodäthyl erhält man darauf den Aethylcitronensäuretriäthylesther $C_3H_4(O\cdot C_2H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_3$ — eine ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche unter 145—150 mm Druck bei 237—238° siedet und bei 20° das spec. Gew. 1·102 besitzt. Die Citonensäuretrialkylester liefern beim Erwärmen mit Acetylchlorid die Trialkylester der Acetylcitronensäure $C_3H_4(O\cdot CO\cdot CH_3)(CO_2R)_3$ — der Trimethylester siedet unter 15 mm Druck bei 171°, der Triäthylester (spec. Gew. bei 15°: 1·146) bei 197° —, welche beim Erhitzen auf 250—280° sehr glatt in Essigsäure und Aconitsäureester zerfallen (vgl. S. 704). — Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Citronensäure selbst entsteht das Acetylcitronensäureanhydrid $C_3H_4(O\cdot CO\cdot CH_3)(CO_2H)\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>O\right)$ — farblose, wohl ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 121°.

Citramid[4] $C_3H_4(OH)(CO\cdot NH_2)_3$ entsteht — neben Citrodiaminsäure $C_3H_4(OH)(CO_2H)(CO\cdot NH_2)_2$ und Citromonaminsäure $C_3H_4(OH)(CO_2H)_2(CO\cdot NH_2)$ — bei der Einwirkung von Ammoniak auf Citronensäuretrimethylester. Es ist eine krystallinische Substanz, die sich über 200° bräunt und bei 210—215° zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt; 100 Th. Wasser lösen bei 18° nur 2·7 Th., bei 100° 33·3 Th.; in Alkohol und Aether ist es nicht löslich; durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure geht es in die Citrazinsäure — ein Pyridinderivat (vgl. Bd. II) — über:

---

[1] How, Jb. **1852**, 469. — Personne, Jb. **1853**, 414. — Phipson, Jb. **1862**, 312. — Fitz, Ber. **11**, 1895 (1878). — Watts, Jb. **1886**, 1872.

[2] Vgl. besonders Heldt, Ann. **47**, 157 (1843). — Heusser, Jb. **1853**, 412. — Kämmerer, Ann. **148**, 294 (1868); **170**, 176 (1873). — Landrin, Ann. ch. [5] **25**, 233 (1882). — Salzer, Arch. f. Pharm. **229**, 547 (1891).

[3] Vgl. Malaguti, Ann. **21**, 267 (1837). — Heldt, Ann. **47**, 195 (1843). — St. Evre, Ann. **60**, 325 (1846). — Wislicenus, Ann. **129**, 192 (1864). — Claus u. Rönnefahrt, Ber. **8**, 867 (1875). — Hunaeus, Ber. **9**, 1749 (1876). — Conen, Ber. **12**, 1653 (1879). — Behrmann u. A. W. Hofmann, Ber. **17**, 2683 (1884). — Anschütz u. Klingemann, Ber. **18**, 1953 (1885). — Ruhemann, Ber. **20**, 802 (1887). — Klingemann, Ber. **22**, 984 (1889). — Easterfield u. Sell, Journ. Soc. **61**, 1003 (1892).

[4] Behrmann u. A. W. Hofmann, Ber. **17**, 2681 (1884).

$$
\begin{array}{c}
CO\cdot NH_2 \\
| \\
C \\
\swarrow \quad | \quad \searrow \\
CH_2 \quad OH \quad CH_2 \\
| \qquad\qquad | \\
CO\cdot NH_2 \quad CO\cdot NH_2
\end{array}
= 2NH_3 +
\begin{array}{c}
CO\cdot OH \\
| \\
C \\
\swarrow \quad \searrow \\
CH \qquad CH \\
\| \qquad\quad | \\
OH\cdot C \qquad C\cdot OH \\
\searrow N \swarrow
\end{array}
$$

Zu einer mit der Citronensäure stellungsisomeren Säure — der **Isocitronensäure**[1]:

$$CO_2H\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

(ω-Oxy-$\omega\alpha\omega'$-Propantricarbonsäure) — gelangt man, wenn man vermittelst der allgemeinen Paraconsäurebildungsreaction (S. 490, 799) unter Benutzung von Chloral $CCl_3\cdot CHO$ und bernsteinsaurem Natrium zunächst die Trichlormethylparaconsäure darstellt und letztere dann mit Barytwasser zersetzt:

$$
\begin{array}{l}
CCl_3\cdot CH\cdot CH\begin{cases} CO_2H \\ CH_2 \end{cases} \\
| \qquad\qquad\qquad | \\
O\text{———————}CO
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{l}
CO_2ba\cdot CH\cdot CH\begin{cases} CO_2ba \\ CH_2 \end{cases} \\
\qquad\quad | \qquad\quad | \\
\qquad\; OH \qquad CO_2ba
\end{array};
$$

Trichlormethylparacons. Isocitronens. Barium.

das Bariumsalz wird nach längerem Kochen in Wasser fast unlöslich; setzt man die Säure in Freiheit, dunstet ihre Lösung ein und erhitzt den Rückstand auf 100°, so erhält man die Lactoisocitronensäure $C_6H_6O_6$:

$$
\begin{array}{l}
CO_2H\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2 \\
\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad | \\
\qquad\quad O\text{——————}CO
\end{array}.
$$

Als $\omega\omega'$-Dioxy-$\omega\omega_2'$-Aethantricarbonsäure $CH(OH)(CO_2H)—C(OH)(CO_2H)_2$ ist wahrscheinlich die leicht in Kohlensäure und Traubensäure zerfallende **Desoxalsäure**[2] aufzufassen, deren Triäthylester (Schmelzpunkt 85°) bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsärediäthylester entsteht.

Eine $\omega\alpha$-Dioxy-$\omega\alpha\omega'$-Propantricarbonsäure[3] **(Oxycitronensäure)** $C_6H_8O_8$ wird aus Aconitsäure durch Addition von unterchloriger Säure und Kochen des Additionsproduktes mit Basen erhalten:

$$
\begin{array}{l}
CH\cdot CO_2H \\
\| \\
C\cdot CO_2H \\
| \\
CH_2\cdot CO_2H
\end{array}
\longrightarrow
C_3H_3Cl(OH)\begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \\ CO_2H \end{cases}
\longrightarrow
\begin{array}{l}
CH(OH)\cdot CO_2H \\
| \\
C(OH)\cdot CO_2H \\
| \\
CH_2\cdot CO_2H
\end{array}
$$

und ist im Rübensaft aufgefunden worden.

[1] Fittig u. Miller, Ber. **20**, 3181 (1887). Ann. **255**, 47 (1889).

[2] Löwig, J. pr. **83**, 1296; **84**, 1 (1861). — Brunner, Ber. **3**, 974 (1870); **12**, 543 (1879). — Klein, J. pr. [2] **20**, 146 (1879).

[3] Pawollek, Ann. **178**, 150 (1857). — v. Lippmann, Ber. **16**, 1078 (1883).

Einunddreissigstes Kapitel.

Nitro-, Amido- und Diazoderivate der Carbonsäuren.

Nitroderivate der Carbonsäuren.

Nitroderivate der Carbonsäuren sind nur in geringer Zahl bekannt und wenig eingehend untersucht. Man hat sie theils analog den Nitrokohlenwasserstoffen aus halogenirten Säuren durch Umsetzung mit Silbernitrit, z. B.:

$$CH_2J \cdot CH_2 \cdot CO_2H + AgNO_2 = CH_2(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H + AgJ,$$

— theils auch durch directe Nitrirung von Carbonsäuren gewonnen, z. B. Nitroisovaleriansäure $(CH_3)_2C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ aus Isovaleriansäure durch anhaltendes Kochen mit starker Salpetersäure[1], Nitromalonsäureester $CH(NO_2)(CO_2R)_2$ aus Malonsäureester durch Einwirkung wasserfreier Salpetersäure in der Kälte[2]. Durch Reduction liefern sie Amidosäuren.

Nitroessigsäure $CH_2(NO_2) \cdot CO_2H$ scheint als freie Säure und in Form von Salzen nicht beständig zu sein. Sie bildet sich wohl vorübergehend bei der S. 260 erwähnten Reaction von Kaliumnitrit auf Chloressigsäure, um gleich in Nitromethan und Kohlensäure zu zerfallen. Durch Einwirkung von Silbernitrit auf Jodessigsäure in ätherischer Lösung erhält man einen Syrup, welcher neben stickstofffreier Säure auch eine stickstoffhaltige Substanz enthält, die vielleicht Nitroessigsäure ist; ihre Reindarstellung ist indessen bisher nicht gelungen; mit Diazobenzolsulfosäure und Soda giebt sie eine intensiv orangerothe Lösung, bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure eine bisher nicht krystallisirte, stickstoffhaltige Säure[3]. Der Aethylester[4] $CH_2(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ der Nitroessigsäure wird aus Bromessigester und Silbernitrit erhalten, ist flüssig, siedet nicht ganz unzersetzt bei 151—152°, besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·133 und wird beim Sieden unter Rückfluss unter Entwickelung von Stickoxyd und Kohlensäure grösstentheils in Oxalsäureäthylester übergeführt. — Nitroderivate des Acetonitrils sind durch Zersetzung der Fulminursäure (Kap. 40) erhalten; beim Eintragen von fulminursaurem Natrium in kalte Salpeterschwefelsäure entsteht Trinitroacetonitril[5] $C(NO_2)_3 \cdot CN$ — eine weisse, krystallinische, brüchige, leicht flüchtige Masse, die bei 41·5° schmilzt, bei raschem Erhitzen auf 220° explodirt und beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Nitroform (S. 623—624) zersetzt wird.

β-Nitropionsäure[6] $CH_2(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bildungsgleichung s. oben) krystallisirt aus Chloroform in weissen Schuppen, schmilzt bei 66—67° und ist in Wasser sehr leicht löslich; K = 0·0162.

---

[1] Dessaignes, Ann. **79**, 374 (1851). — Bredt, Ber. **15**, 2319 (1882). — Vgl. auch Wirz, Ann. **104**, 289 (1857). — Champion u. Pellet, Jb. **1875**, 553. — Tassinari, Ber. **11**, 2031 (1878). — Dagegen: Lewkowitsch, J. pr. [2] **20**, 161 (1879). — Vgl. auch Claus u. Pfeiffer, J. pr. [2] **43**, 161 (1891).

[2] Franchimont u. Klobbie, Rec. trav. chim. **8**, 283; **9**, 220 (1890).

[3] Unveröffentlichte Versuche von V. Meyer. — Vgl. auch Demuth u. V. Meyer, Ann. **256**, 43 (1889).

[4] Forcrand, Bull. **31**, 536 (1879). — Lewkowitsch, J. pr. [2] **20**, 168 (1879). — Steiner, Ber. **15**, 1604 (1882). — Vgl. auch Leperq, Bull. [3] **7**, 359 (1892).

[5] Schischkow, Ann. ch. [3] **49**, 310 (1875).

[6] Lewkowitsch, J. pr. [2] **20**, 165 (1879). — Walden, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 652 (1892).

Amidoderivate der Carbonsäuren: Amidosäuren.

Die Gruppe der Amidosäuren ist vorwiegend von Interesse wegen ihrer Bedeutung für den Lebensprocess. Wir finden Amidosäuren häufig in Säften des Thier- und Pflanzenkörpers (vgl. unten Leucin, Asparagin, Amidoglutarsäure) und wir beobachten sie stets als Zersetzungsprodukte, wenn Eiweissstoffe, Leim und verwandte Materien tiefgreifende Spaltungen — sei es durch Fäulniss, sei es durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien — erleiden. In den complexen Molecülen dieser physiologisch so überaus wichtigen Substanzen, deren Aufklärung und Synthese zu den höchsten Zielen der organischen Chemie gehört, müssen demnach die Reste von Amidosäuren einen integrirenden Bestandtheil ausmachen.

Für die künstliche Bildung von Amidosäuren kann man die Mehrzahl der S. 229 ff. angeführten Entstehungsweisen von Aminen nach passender Modification verwerthen. Um z. B. in Halogenderivaten von Carbonsäuren das Halogenatom gegen den Amidrest auszutauschen, hat sich in vielen Fällen namentlich GABRIEL's Phtalimidreaction (S. 233) als geeignetes Hülfsmittel erwiesen[1]; von Ketonsäuren gelangt man zu Amidosäuren, indem man ihre Oxime oder Hydrazone mit Natriumamalgam reducirt[2] (S. 234—235), z. B.:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH(NH_2) \\ | \\ (CH_2)_2 \\ | \\ CO_2H \end{array} .$$

Speciell für die Darstellung von α-Amidosäuren bietet sich ein vortheilhafter Weg in der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Cyanhydrine der Aldehyde und Ketone[3]; es entstehen zunächst Amidonitrile, z. B.:

$$(CH_3)_2C\langle^{OH}_{CN} + NH_3 = (CH_3)_2C\langle^{NH_2}_{CN} + H_2O\,,$$

welche mit Salzsäure zu den Amidosäuren verseift werden können; die Amidonitrile entstehen auch bei der Einwirkung von Blausäure auf Aldehydammoniake[4] und bei der Einwirkung von Cyanammonium auf Aldehyde[5]. — Erwähnt sei endlich als theoretisch interessant, wenn auch praktisch nicht bedeutungsvoll die Bildung von Amidosäuren durch Addition von Ammoniak (oder Aminen) an ungesättigte Säuren[6], z. B.:

---

[1] Vgl. GABRIEL u. KROSEBERG, Ber. **22**, 426 (1889). — GABRIEL, Ber. **22**, 3335 (1889); **23**, 1767 (1890). — ASCHAN, Ber. **23**, 3692 (1890).

[2] TAFEL, Ber. **19**, 2414 (1886).

[3] Vgl. TIEMANN, Ber. **14**, 1957 (1881).

[4] Vgl. LIPP, Ann. **205**, 8 (1880); **211**, 359 (1882).

[5] LJUBAVIN, Ber. **14**, 2686 (1881).

[6] ENGEL, Compt. rend. **104**, 1805 (1887); **106**, 1677 (1888). — KÖRNER u. MENOZZI, Ber. **21c**, 86 (1888); **22c**, 735 (1889). — WENDER, Ber. **22c**, 736 (1889).

$$CO_2H\cdot CH:CH\cdot CO_2H + NH_3 = CO_2H\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H;$$

die Reaction tritt beim Erhitzen der Säuren oder ihrer Ester mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Röhren ein.

Die Amidosäuren sind krystallinische Körper, zuweilen von süssem Geschmack, meist in Wasser leicht löslich, dagegen in Alkohol und Aether nicht oder wenig löslich.

In ihrem chemischen Verhalten vereinigen sie die Charaktere der primären Amine und der Carbonsäuren; durch die Gegenwart der basischen Amidgruppe und der sauren Carboxylgruppe werden sie zur Salzbildung sowohl mit Säuren wie mit Metalloxyden befähigt (vgl. Glykokoll, S. 831). Auch eine „innere Salzbildung" (vgl. Taurin S. 636) durch gegenseitige Absättigung der beiden Gruppen von entgegengesetztem Charakter erscheint denkbar[1]; der einfachsten Amidosäure z. B., der Amidoessigsäure oder dem Glykokoll, könnte man statt der Formel $CH_2(NH_2)\cdot CO_2H$ die Formel eines „inneren Ammoniumsalzes":

$$\begin{matrix} CH_2\cdot \overset{V}{N}H_3 \\ | \quad\quad | \\ CO{-}O \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CH_2\cdot \overset{V}{N}H_3{-}O\cdot CO \\ | \quad\quad\quad\quad\quad | \\ CO\cdot O{-}\underset{V}{N}H_3\cdot CH_2 \end{matrix},$$

beizulegen geneigt sein[2]. Diese Auffassung erscheint in Rücksicht auf die physikalischen Eigenschaften mancher Amidosäuren — ihre hohen Schmelzpunkte, ihre Unlöslichkeit in Alkohol und Aether — beachtenswerth und kann auch durch einige Punkte in ihrem chemischen Verhalten begründet werden[3]; sie ist unzweifelhaft geboten für die Trialkylderivate, bei denen sich — wie z. B. bei dem Trimethylglykokoll oder Betaïn (vgl. S. 831—832):

$$\begin{matrix} CH_2\cdot \overset{V}{N}(CH_3)_3 \\ | \quad\quad | \\ CO{-}O \end{matrix}$$

— durch die leichte Abspaltung tertiärer Amine nachweisen lässt, dass sie drei Alkylreste an Stickstoff gebunden enthalten.

Alkylderivate können sich von den Amidosäuren ableiten durch Einführung der Alkylreste in die Amidgruppe oder in die Carboxylgruppe. Im ersten Fall entstehen Verbindungen vom Typus der secundären, tertiären Amine oder Ammoniumverbindungen:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot NH\cdot CH_3 \\ | \\ CO_2H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_2\cdot N(CH_3)_2 \\ | \\ CO_2H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_2\cdot N(CH_3)_3 \\ | \quad\quad | \\ CO{-}O \end{matrix},$$

[1] Vgl. Erlenmeyer, Ann. **176**, 349 (1875).

[2] Der Umstand, dass die kryoskopische Moleculargewichtsbestimmung in wässriger Lösung einen auf die einfache Molecularformel des Glykokolls stimmenden Werth ergiebt (Curtius u. Schulz, Ber. **23**, 3041 [1890]), kann natürlich nicht gegen die zweite Formel angeführt werden, da ein solches Salz in wässriger Lösung in Ionen ($NH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O-$ und $-NH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH$) dissociirt sein würde.

[3] Marckwald, Neumark u. Stelzner, Ber. **24**, 3279 (1891).

wie man sie durch Einwirkung von Aminen auf halogensubstituirte Säuren oder durch Alkylirung der primären Amidosäuren erhält. Im zweiten Fall entstehen salzbildende Ester; ihre Chlorhydrate, wie

$$C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2.HCl,$$

erhält man, wenn man die alkoholische Lösung der Amidosäure mit Chlorwasserstoff sättigt[1].

Verbindungen, welche Wasserstoff der Amidgruppe durch Säurereste vertreten enthalten, werden durch Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden auf die Amidosäuren gebildet, z. B.:

$$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H;$$

in die Gruppe derartiger Verbindungen gehören manche physiologisch interessante Substanzen, wie Hippursäure, Glykocholsäure u. a.

Durch Glühen mit Baryt können die Amidosäuren in Kohlensäure und Amine gespalten werden, z. B.:

$$CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H = CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + CO_2;$$

auch schon beim Erhitzen für sich werden manche α-Amidosäuren zum Theil in dieser Richtung gespalten; andererseits kann man durch langdauerndes Erhitzen mit Jodwasserstoff auf etwa 200° den Amidrest abspalten und die Amidosäure in die entsprechende amidfreie Säure, z. B. Glykokoll in Essigsäure, überführen[2].

Von grossem Interesse sind die Umwandlungen, welche die Amidosäuren unter der Einwirkung der salpetrigen Säure erleiden. Die Amidosäuren selbst verhalten sich den primären Aminen der Fettreihe analog (vgl. S. 144); unter Austausch von Amid gegen Hydroxyl liefern sie die entsprechenden Oxysäuren, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ CH(NH_2) \cdot CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 \cdot CO_2H \\ | \\ CH(OH) \cdot CO_2H \end{array}.$$

Die Ester der Amidosäuren dagegen gehen, in Form ihrer salzsauren Salze mit Natriumnitrit behandelt, in Ester von Diazosäuren über, z. B.:

$$CH_2(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \longrightarrow CHN_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5,$$

— Glieder einer sehr eigenthümlichen Verbindungsgruppe, welche nach der Schilderung der einzelnen Amidosäuren im Zusammenhang behandelt werden soll (vgl. S. 841 ff.).

Die nahen Beziehungen der Amidosäuren zu den Oxysäuren, die man durch die eben erwähnte Reaction der salpetrigen Säure zur Erscheinung bringen kann, treten ferner im Verhalten bei der Wasserabspaltung hervor, das bei beiden Klassen in ähnlicher Weise durch die Stellung des Carboxyls zum Amid bezw. Hydroxyl beeinflusst wird. α-Amidosäuren liefern Anhydride durch Zusammentritt mehrerer Molecüle, wie etwa:

---

[1] Curtius, Ber. 17, 959 (1884). [2] Kwisda, Monatsh. 12, 419 (1891).

$$CH_2\langle{}^{NH-CO}_{CO-NH}\rangle CH_2 ;$$

γ- und δ-Amidosäuren dagegen können in innere Anhydride übergehen, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ NH \text{---} CO \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ NH \text{------} CO \end{array},$$

welche den Lactonen analog gebaut sind und daher zuweilen auch „Lactame“ genannt werden.

Die Amidosäuren geben mit verdünntem Eisenchlorid blutrothe Färbungen[1]; ihre alkalischen Lösungen lösen Kupferoxyd auf, reduciren dasselbe aber beim Kochen nicht.

A. α-Amidoderivate der Fettsäuren.

Amidoessigsäure oder **Glykokoll** $C_2H_5NO_2 = CH_2(NH_2)\cdot CO_2H$ (Glycin, Leimzucker oder Leimsüss) wurde zuerst als Spaltungsprodukt des Leims — beim Kochen mit Baryt oder verdünnter Schwefelsäure entstehend — beobachtet[2]. Es ist in unverbundenem Zustand natürlich vorkommend bisher nur in dem Muskelgewebe der Muschel Pecten irradians aufgefunden[3], findet sich aber sehr häufig in natürlichen Produkten in Gestalt seines Trimethylderivats Betaïn (vgl. S. 831—832) und seiner Acylderivate $R\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Zu den letzteren gehört die Hippursäure — das Benzoylderivat des Glykokolls (vgl. Bd. II) $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ —, welche sich beim Kochen mit wässrigen Säuren in Benzoësäure und Glykokoll spaltet:

$$C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H + H_2O = C_6H_5\cdot CO\cdot OH + NH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H .$$

Diese Bildungsweise[4] des Glykokolls wird am zweckmässigsten zu seiner Darstellung[5] benutzt. Auch synthetisch — aus Chloressigsäure[6] durch Austausch des Chlors gegen Amid — kann man es sich leicht verschaffen. Erwähnenswerth ist auch seine Entstehung durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Cyan[7], wobei eine Cyangruppe reducirt, die andere verseift wird:

$$N\equiv C-C\equiv N + 2H_2 + 2H_2O = H_2N\cdot CH_2-CO\cdot OH + NH_3 .$$

Glykokoll bildet monokline Krystalle[5], löst sich in 4·3 Th. kaltem

[1] Hofmeister, Ann. **189**, 6 (1877). [2] Braconnot, Ann. ch. [2] **13**, 114 (1820).

[3] Chittenden, Ann. **178**, 273 (1875). — Vgl. Curtius u. Goebel, J. pr. [2] **37**, 180 (1887).

[4] Dessaignes Ann. **58**, 322 (1846).

[5] Curtius, J. pr. [2] **26**, 150 (1882). — Curtius u. Goebel, J. pr. [2] **37**, 156 (1887).

[6] Perkin u. Duppa, Ann. **108**, 112 (1858). — Heintz, Ann. **122**, 257 (1862). — Nencki, Ber. **16**, 2827 (1883). — Mauthner u. Suida, Monatsh. **9**, 732 (1888); **11**, 373 (1890). — Gabriel u. Kroseberg, Ber. **22**, 426 (1889). — Kraut, Ber. **23**, 2577 (1890). — Kraut, Goldberg u. Kunz, Ann. **266**, 292 (1891).

[7] Emmerling, Ber. **6**, 1351 (1873). — Vgl. auch Wallach, Ann. **184**, 13 (1877).

Wasser, ist in absolutem Alkohol unlöslich, bräunt sich bei 228°, schmilzt unter Zersetzung zwischen 232° und 236° und schmeckt süss.

Salze des Glykokolls[1]. Das Chlorhydrat $C_2H_5NO_2.HCl$ ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich. — Das Bariumsalz $(NH_2\cdot CH_2\cdot CO_2)_2Ba + 4H_2O$ bildet Krystallschuppen, die bei etwa 42° schmelzen; es wird durch Wasser und Kohlensäure theilweise zersetzt. Besonders charakteristisch und zur Abscheidung geeignet ist für das Glykokoll, wie auch für andere Amidosäuren, das Kupfersalz[2]; Glykokollkupfer $(NH_2\cdot CH_2\cdot CO_2)_2Cu + H_2O$ krystallisirt aus der heissen Lösung von Kupferoxyd in Glykokolllösung in blauen feinen Nadeln, löst sich in 173·8 Th. Wasser von 15° und ist in Alkohol unlöslich. — Auch mit Salzen tritt das Glykokoll zu krystallinischen Verbindungen zusammen, wie $C_2H_5NO_2.KNO_3$, $C_2H_5NO_2.KCl$ etc. —

Glykokollanhydrid[3] $(C_2H_3NO)_2 = CO\langle{}^{NH\cdot CH_2}_{CH_2\cdot NH}\rangle CO$ entsteht aus dem Glykokolläthylester $NH_2\cdot CH_2.CO_2.C_2H_5$ (S. 832), wenn man ihn mit dem vierfachen Volum Wasser einige Tage stehen lässt oder ihn mit Wasser eindampft, krystallisirt in grossen Tafeln, beginnt bei 245° braun zu werden, schmilzt bei 275°, sublimirt bei raschem Erhitzen unzersetzt in langen Nadeln und ist nur in heissem Wasser und in verdünntem Weingeist leicht löslich. Seine Moleculargrösse ist auf kryoskopischem Wege ermittelt. Sein Platindoppelchlorid $(C_4H_6N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$, dessen Zusammensetzung ebenfalls für die Molecularformel $C_4H_6N_2O_2$ spricht, bildet grosse gelbe Krystalle.

Alkylderivate des Glykokolls. Ein in der Amidgruppe monomethylirtes Glykokoll ist das Sarkosin[4] $C_3H_7NO_2 = (CH_3)NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$, welches aus den natürlichen Stoffen Kreatin und Kaffeïn (vgl. Kap. 41) durch Spaltung, synthetisch durch Einwirkung von Methylamin auf Chloressigsäure gewonnen wird; es bildet rhombische Säulen, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich und schmeckt schwach süsslich; beim Erhitzen beginnt es zwischen 210° und 215° zu schmelzen und spaltet sich dabei theils in Dimethylamin und Kohlensäure, theils in Wasser und Sarkosinanhydrid $CH_3\cdot N\langle{}^{CH_2\cdot CO}_{CO\cdot CH_2}\rangle N\cdot CH_3$; letzteres schmilzt bei 149—150°, siedet fast unzersetzt bei etwa 350°, ist in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, schmeckt bitter, geht durch Kochen mit verdünnten Säuren wieder in Sarkosin über und liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben Oxalsäure das Dimethyloxamid $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. — Das Trimethylderivat des Glykokolls — das

---

[1] Vgl. besonders: Horsford, Ann. **60**, 1 (1846). — Dessaignes, Ann. **82**, 235 (1852). — Curtius, J. pr. [2] **26**, 158 (1882). — Kraut, Goldberg u. Kunz, Ann. **266**, 299 (1891).

[2] Vgl. auch Mauthner u. Suida, Monatsh. **11**, 375 (1890).

[3] Curtius, Ber. **16**, 755 (1883). — Curtius u. Goebel, J. pr. [2] **37**, 173 (1887). — Curtius u. H. Schulz, Ber. **23**, 3041 (1890).

[4] Liebig, Ann. **62**, 310 (1847). — Volhard, Ann. **123**, 261 (1862). — Rosengarten u. Strecker, Ann. **157**, 1 (1871). — J. Traube, Ber. **15**, 2111 (1882). — E. Schmidt, Ann. **217**, 274 (1883). — Franchimont, Rec. trav. chim. **2**, 339 (1884). — Mylius, Ber. **17**, 286 (1884).

Betaïn[1] $C_5H_{11}NO_2 + H_2O = (CH_3)_3(OH)N\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH$ (vgl. S. 828) — ist schon mehrfach erwähnt; zuerst wurde es von SCHEIBLER in dem Rübensaft aufgefunden; auf der Ansammlung des Betaïns in der Rübenzuckermelasse beruht ja die Gewinnung von technischem Trimethylamin (vgl. S. 187, 243); später ist es dann häufig als Bestandtheil von Pflanzentheilen — so der Baumwollsamen und Wickensamen — beobachtet worden; von physiologischem Interesse ist es auch durch seine nahen Beziehungen zum Cholin (S. 634), aus dem es durch Oxydation gewonnen werden kann. Synthetisch ist es durch Methylirung von Glykokoll und durch Addition von Chloressigsäure an Trimethylamin erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in grossen glänzenden Krystallen, die an der Luft zerfliessen, verliert bei 100°, sowie beim Stehen über Schwefelsäure das Krystallwasser, ist in Wasser sehr leicht löslich und zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Trimethylamindämpfen und Zurücklassung von Kohle; sein Chlorhydrat $C_5H_{12}NO_2Cl$ krystallisirt wasserfrei in schönen, monoklinen, luftbeständigen Krystallen.

Der Aethylester des Glykokolls[2] $NH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ wird in Form des Chlorhydrats erhalten, wenn man salzsaures Glykokoll in Alkohol suspendirt und Salzsäuregas bis zur Auflösung einleitet; das Chlorhydrat besitzt hervorragendes Krystallisationsvermögen, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, schmilzt bei 144°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt und wird durch Sodalösung nicht zersetzt; durch Umsetzung mit Silbernitrit unter trockenem Aether kann man daraus den salpetrigsauren Glykokollester in grossen Krystallen erhalten; das Nitrit geht leicht in den Diazoessigester (vgl. S. 842) über. Sehr merkwürdig ist das Verhalten des Chlorhydrats bei der Destillation mit Natriumcarbonat: es tritt Zerfall in Propylamin und Kohlensäure ein:

$$NH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 = NH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5 + CO_2.$$

Setzt man das Chlorhydrat mit trockenem Silberoxyd unter Aether um, so erhält man den freien Glykokollester — eine wasserhelle stark basische Flüssigkeit von eigenthümlichem aminartigen Geruch, welche bei 148—149° siedet, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist; der Ester wird von concentrirten Mineralsäuren und verdünnten Alkalien schon in der Kälte verseift und ist merkwürdig durch seine Unbeständigkeit; in Berührung mit Wasser spaltet er sich in Alkohol und Glykokollanhydrid (S. 831); im zugeschmolzenen Rohr sich selbst überlassen, erleidet er zum Theil denselben Zerfall, daneben entsteht eine bei 160—178° schmelzende Base, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist.

Acylderivate des Glykokolls. Als Beispiel sei das Acetylderivat — die

[1] SCHEIBLER, Ztschr. Chem. **1866**, 279. Ber. **2**, 292 (1869); **3**, 155 (1870). — LIEBREICH, Ber. **2**, 13, 167 (1869); **3**, 161 (1870). — GRIESS, Ber. **8**, 1406 (1875). — MARMÉ u. HUSEMANN, Ann. Suppl. **2**, 383 (1863); **3**, 245 (1864). Jb. **1875**, 828. — KRAUT, Ann. **182**, 180 (1876). — FRÜHLING u. J. SCHULTZ, Ber. **10**, 1070 (1877). — RITTHAUSEN u. WEGER, J. pr. [2] **30**, 32 (1884). — E. SCHULTZE, Ber. **22**, 1827 (1889). Ztschr. f. physiol. Chem. **17**, 205 (1892). — E. SCHMIDT u. SCHÜTTE, Arch. f. Pharm. **229**, 523 (1891).

[2] KRAUT, Ann. **177**, 267 (1875); **182**, 172 (1876). — CURTIUS, Ber. **16**, 753 (1883). **17**, 953 (1884). J. pr. [2] **38**, 399 (1888). — CURTIUS u. GOEBEL, J. pr. [2] **37**, 150 (1887). — KRAUT, GOLDBERG u. KUNZ, Ann. **266**, 305 (1891).

Acetursäure[1] $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ — angeführt; sie wird am besten durch Kochen von Glykokoll mit Essigsäureanhydrid und Benzol gewonnen, bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 206°, löst sich in 37 Th. Wasser von 15°, in kochendem Wasser und Alkohol sehr leicht, in siedendem Aether nicht auf; sie verbindet sich mit starken Mineralsäuren zu Salzen, die von Wasser zersetzt werden; andererseits ist sie eine starke Säure (stärker als Essigsäure: K = 0·0230, vgl. S. 311) und bildet daher mit Basen meist beständige Salze; ihre Ester $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2R$ sieden unzersetzt.

Die *α*-**Amidopropionsäure**[2] $C_3H_7NO_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ — auch **Alanin** genannt — ist nach den S. 827 angeführten Methoden gewinnbar. Als ein Derivat derselben kann das **Cystin**[3] $C_6H_{12}N_2O_4S_2$ aufgefasst werden, welches zuweilen als krystallinisches Sediment im Harne von Menschen und Hunden gefunden wird, bei manchen Personen regelmäßig im Harne ausgeschieden wird, sehr selten in Form von Blasensteinen auftritt. Es bildet farblose Blättchen, ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löslich in Alkalien und Säuren und in salzsaurer Lösung stark linksdrehend. Von Zinn und Salzsäure wird es zu Cysteïn $C_3H_7NO_2S$ — wasserlösliches, krystallinisches Pulver — reducirt, welches sehr leicht schon durch Luftoxydation wieder in Cystin übergeht. Cysteïn und Cystin stehen daher zu einander wohl zweifellos im Verhältniss wie Mercaptane und Disulfide und sind wahrscheinlich durch die Formeln:

$$\begin{matrix} CH_3 & & NH_2 \\ & C & \\ CO_2H & & SH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3 & & NH_2 & & NH_2 & & CH_3 \\ & C & & & & C & \\ CO_2H & & S & - & S & & CO_2H \end{matrix}$$

Cysteïn — Cystin

auszudrücken. Die Gründe für diese Auffassung sind hauptsächlich bei dem Studium aromatischer Cystinderivate („Mercaptursäuren“, vgl. Bd. II) gewonnen worden. — Ein Derivat der *α*-Amidopropionsäure ist wahrscheinlich auch das **Serin**[4] $C_3H_7NO_3$, welches beim Kochen von Seidenleim (Sericin) mit verdünnter Schwefelsäure erhalten worden ist, monokline Krystalle bildet, in 32 Th. Wasser von 10° löslich, in Alkohol und

---

[1] Jazukowitsch, Ztschr. Chem. **1868**, 79. — Kraut u. Hartmann, Ann. **133**, 105 (1865). — Curtius, Ber. **16**, 757 (1883); **17**, 1663 (1884). — Ostwald, Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 190 (1889).

[2] Strecker, Ann. **75**, 29 (1850). — Kolbe, Ann. **113**, 220 (1860). — Kekulé, Ann. **130**, 18 (1864). — Preu, Ann. **134**, 372 (1865). — Drechsel, Ber. **25**, 3502 (1892). — Duvillier, Bull. [3] **7**, 99 (1892).

[3] Wollaston, Ann. ch. [1] **76**, 21 (1810). — Lassaigne, Ann. ch. [2] **23**, 328 (1823). — Töl, Ann. **96**, 247 (1855). — Cloëtta, Ann. **99**, 299 (1856). — Scherer, Jb. **1857**, 561. — Dewar u. Gamgee, Jb. **1870**, 814. — Niemann, Ann. **187**, 101 (1877). — Baumann u. Preusse, Ztschr. f. physiol. Chem. **5**, 329 (1881). — Külz, Ber. **15**, 1401 (1882); **17c**, 262 (1884). — Baumann, Ber. **15**, 1734 (1882). Ztschr. f. physiol. Chem. **8**, 299 (1884). — Mauthner, Ztschr. f. physiol. Chem. **7**, 225 (1883). Ber. **17**, 293 (1884); **18**, 451 (1885). — Délépine, Ber. **24c**, 577 (1891). — Brenzinger, Ztschr. f. physiol. Chem. **16**, 522 (1892)

[4] Cramer, J. pr. **96**, 93 (1865). — Erlenmeyer, Ber. **13**, 1078 (1880). — Baumann, Ber. **15**, 1735 (1882).

Aether unlöslich ist; da es durch Einwirkung von salpetriger Säure Glycerinsäure liefert, so hat man ihm wohl eine der beiden Formeln:

$$CH_2(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H \quad \text{oder} \quad CH_2(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$$

zuzuschreiben, von denen die erstere für wahrscheinlicher gehalten wird[1].

Die α-Amidoderivate der Buttersäuren und Valeriansäuren besitzen kein besonderes Interesse; erwähnt sei, dass Amidovaleriansäuren in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen[2] und in Keimlingen von Lupinus luteus[3] gefunden sind.

Dagegen ist eine α-Amidocapronsäure (oder vielleicht mehrere isomere, vgl. S. 835) $C_5H_{10}(NH_2)CO_2H$ von hervorragender physiologischer Bedeutung. Man ist Substanzen von dieser Zusammensetzung häufig begegnet und hat sie **Leucin** genannt; vielleicht sind nicht alle unter diesem Namen beschriebenen Körper mit einander identisch. Leucin ist im thierischen Organismus[4] in kleinen Mengen sehr verbreitet, und zwar ausschliesslich in der Drüsensubstanz (nicht in den Muskeln und Nerven), wird auch aus Pflanzentheilen (namentlich aus Keimlingen) erhalten[5] und entsteht aus Eiweissstoffen und Leimsubstanzen[6] durch Fäulniss oder durch Zersetzung mit Säuren oder Alkalien; Leucin wird häufig. sowohl bei seinem Vorkommen in der Natur wie bei der Bildung durch Spaltung der Albumine etc. von Tyrosin (vgl. Bd. II) begleitet. So entsteht es gleichzeitig mit Tyrosin beim Kochen von Hornspähnen mit verdünnter Schwefelsäure — ein Vorgang, welcher auch zur Darstellung[7] des Leucins benutzt wird. In grösserer Ausbeute wird es aus Nackenband erhalten.

Synthetisch[8] hat man die normale α-Amidocapronsäure $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ aus α-Bromcapronsäure durch Einwirkung von Ammoniak, die α-Amidoisobutylessigsäure $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(NH_2).CO_2H$ aus Isovaleraldehyd-

[1] Vgl. Melikoff, Ber. **13**, 1265 (1880).

[2] Gorup, Ann. **98**, 15 (1856). — Vgl. Clark u. Fittig, Ann. **139**, 200 (1866).

[3] Schulze u. Barbieri, J. pr. [2] **27**, 353 (1883).

[4] Frerichs u. Staedeler, Jb. **1854**, 675; **1855**, 729; **1856**, 702. — Valentiner. Jb. **1854**, 675 Anm. — Bödeker, Jb. **1856**, 713. — Städeler, Jb. **1856**, 708 Anm. — Gorup, Ann. **98**, 7 (1856). — W. Müller, Ann. **103**, 157 (1857). — Schwarzenbach, Jb. **1857**, 538. — Radziszewski, Ztschr. Chem. **1866**, 416.

[5] Ludwig, Jb. **1862**, 516. — Gorup, Ber. **7**, 146 (1874). — Schulze u. Barbieri, J. pr. [2] **20**, 400 (1879); **27**, 356 (1883). — v. Lippmann, Ber. **17**, 283 (1884). — E. Schulze, Ztschr. f. physiol. Chem. **17**, 212 (1892).

[6] Bopp, Ann. **69**, 20 (1849). — Hinterberger, Ann. **71**, 75 (1849). — Zollikofer, Ann. **82**, 174 (1852). — Leyer u. Köller, Ann. **83**, 332 (1852). — Ritthausen, J. pr. **107**, 220 (1869). — Hlasiwetz u. Habermann, J. pr. [2] **7**, 397 (1873). — E. Schulze u. Barbieri, J. pr. [2] **20**, 409 (1879). — Schützenberger, Ann. ch. [5] **16**, 336 (1879).

[7] Schwanert, Ann. **102**, 222 (1857). — Erlenmeyer u. Schöffer, Jb. **1859**, 596. — Hofmeister, Ann. **189**, 16 Anm. (1877).

[8] Hüfner, J. pr. [2] **1**, 6 (1870). — E. Schulze u. Likiernik, Ber. **24**, 669 (1891). Ztschr. f. physiol. Chem. **17**, 513 (1892).

ammoniak durch Einwirkung von Blausäure gewonnen. Mit der synthetischen α-Amidoisobutylessigsäure identisch hat sich das aus einem pflanzlichen Eiweissstoff (Conglutin) hergestellte und optisch inactiv gemachte (vgl. unten) Leucin erwiesen; auch scheinen die inactivirten Leucinpräparate aus der Eiweisssubstanz der Kürbissamen, sowie aus Leim und Hornspähnen damit identisch zu sein. Dagegen lieferte das aus Caseïn gewonnene Leucin durch Erhitzen mit Jodwasserstoff[1] normale Capronsäure und wäre hiernach als normale Amidocapronsäure anzusprechen. Vielleicht existiren mithin natürliche Leucine von verschiedener Structur. — Das natürlich vorkommende oder aus natürlichen Materialien hergestellte Leucin ist in der Regel optisch activ[2] und zwar in salzsaurer Lösung rechtsdrehend, wird aber durch Erhitzen mit Baryt auf 150—160° inactiv[3]; synthetisch dargestelltes Leucin ist inactiv; aus inactivem Leucin entsteht durch Einwirkung von Penicillium glaucum ein actives, dem natürlichen optisch entgegengesetztes Leucin. — Das natürliche active, aus pflanzlichen Eiweisstoffen bereitete Leucin löst sich in 45—46 Th. Wasser von 18° und liefert eine bei 73° schmelzende Oxycapronsäure; die inactive α-Amidoisobutylessigsäure löst sich in 106 Th. Wasser von 15° und liefert eine bei 54·5° schmelzende Oxycapronsäure[4] (vgl. S. 757—758).

Normale α-Amidoönanthsäure[5] $CH_3\cdot(CH_2)_4\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ bildet farblose Blättchen und ist in kaltem Wasser schwer löslich. — **Amidocaprylsäure**[6] $CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ bildet perlmutterglänzende Blättchen und löst sich in 150—160 Th. siedendem Wasser. — **Amidomyristinsäure**[7] $CH_3\cdot(CH_2)_{11}\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ schmilzt bei 253° und ist in verdünnten Säuren unlöslich. — **Amidopalmitinsäure**[8] $CH_3\cdot(CH_2)_{13}\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ bildet ein weisses, krystallinisches Pulver und ist in Alkohol und Aether nicht, in heissem Eisessig leicht löslich. — **Amidostearinsäure**[9] $CH_3\cdot(CH_2)_{15}\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ schmilzt bei 221—222°.

B. β-, γ-, δ- etc. Amidoderivate der Fettsäuren.

β-Amidopropionsäure[10] $CH_2(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ kann aus β-Jodpropionsäure durch Einwirkung von Ammoniak, aus β-Oximidopropionsäure durch Reduction mit Natriumamalgam, aus Cyanessigsäure durch Reduction mit Zink und Schwefelsäure, aus Akrylsäureester durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, aus Succinimid durch Behandlung mit Brom und Alkali (vgl. S. 235) erhalten werden; sie bildet farblose, tafelförmige Krystalle, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht löslich und schmilzt bei 196° unter Zersetzung, indem Spaltung in Ammoniak und Akrylsäure eintritt. — **β-Amidoisovaleriansäure**[11] $(CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ ist durch Oxy-

---

[1] Hüfner, Ztschr. Chem. **1868**, 391. — Kwisda, Monatsh. **12**, 423 (1891).

[2] Lewkowitsch, Ber. **17**, 1439 (1884). — Mauthner, Ztschr. f. physiol. Chem. **7**, 222 (1883). — Guye, Ann. ch. [6] **25**, 215 (1892).

[3] E. Schulze u. Bosshard, Ber. **18**, 388 (1885).

[4] E. Schulze u. Likiernik, Ber. **24**, 669 (1891). — E. Schulze, Ber. **26**, 56 (1893).

[5] Helms, Ber. **8**, 1168 (1875).

[6] Erlenmeyer u. Sigel, Ann. **176**, 344 (1875).

[7] Hell u. Twerdomedoff, Ber. **22**, 1747 (1889).

[8] Hell u. Jordanoff, Ber. **24**, 941 (1891).

[9] Hell u. Sadomsky, Ber. **24**, 2395 (1891).

[10] Heintz, Ann. **156**, 36 (1870). — Engel, Ber. **8**, 1597 (1875). — Mulder, Ber. **9**, 1903 (1876). — Wender, Ber. **22c**, 736 (1889). — Hoogewerf u. van Dorp, Rec. trav. chim. **9**, 54 (1890); **10**, 4 (1891). — v. Pechmann, Ann. **264**, 288 (1891).

[11] Heintz, Ann. **198**, 51 (1879). — Bredt, Ber. **15**, 2320 (1882).

dation von Diacetonamin (S. 416) und durch Reduction von Nitroisovaleriansäure (S. 826) erhalten, schmilzt bei raschem Erhitzen etwa um 215°, sublimirt aber schon vorher.

γ-Amidobuttersäure[1] $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Piperidinsäure) entsteht durch Oxydation von Piperylurethan (vgl. Bd. II), synthetisch aus β-Chlorbutyronitril $Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ mittelst der Phtalimidreaction, ist in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt bei 183—184°, indem sie sich in Wasser und Pyrrolidon $\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! NH$ spaltet (vgl. S. 830). — **γ-Amidovaleriansäure**[2] $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ — aus dem Hydrazon der Lävulinsäure durch Reduction (vgl. S. 827) — schmilzt bei 193°.

δ-Amidovaleriansäure[3] $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Homopiperidinsäure) entsteht als Benzoylverbindung durch Oxydation von Benzoylpiperidin (vgl. Bd. II), entsteht ferner bei der Fäulniss von Fibrin und von Fleisch und ist synthetisch durch eine Combination der Phtalimid- und Malonsäureesterreaction gewonnen, die aus den folgenden Gleichungen erhellt:

$$C_6H_4\{C_2O_2\}N \cdot K + Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br = C_6H_4\{C_2O_2\}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br + KBr,$$

$$C_6H_4\{C_2O_2\}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br + NaCH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$$
$$= NaBr + C_6H_4\{C_2O_2\}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2,$$

$$C_6H_4\{C_2O_2\}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + 4H_2O$$
$$= C_6H_4(CO_2H)_2 + NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + CO_2 + 2C_2H_5 \cdot OH.$$

Sie bildet perlmutterglänzende Blättchen, ist in Wasser in jedem Verhältniss löslich, in absolutem Alkohol fast unlöslich, schmilzt bei 157—158° und zerfällt dabei in Wasser und Piperidon: $CH_2 \!\!<\!\! \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CO \end{matrix} \!\!>\! NH$.

C. Amidoderivate der einbasischen ungesättigten Säuren.

β-Amidocrotonsäure[4] $CH_3 \cdot CH(NH_2) : CH \cdot CO_2H$ entsteht in Form ihrer Ester bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Ester der Acetessigsäure $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ — so z. B. der Aethylester aus Acetessigäthylester, indem sich zuerst ein Ammoniakadditionsprodukt bildet, das aber schon bei niederer Temperatur Wasser abspaltet:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + NH_3 = CH_3 \cdot C(OH)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$
$$= CH_3 \cdot C(NH_2) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2O.$$

Der β-Amidocrotonsäureäthylester bildet stark glänzende monokline Prismen, schmilzt bei 34°, destillirt im Vacuum fast unzersetzt, ist in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich; mit wässeriger Salzsäure regenerirt er sofort unter Abspal-

---

[1] Schotten, Ber. **16**, 643 (1883). — Gabriel, Ber. **22**, 3338 (1889); **23**, 1770 (1890).

[2] Tafel, Ber. **19**, 2414 (1886); **22**, 1860 (1889).

[3] E. u. H. Salkowski, Ber. **16**, 1191 (1883). — Schotten, Ber. **17**, 2544 (1884); **21**, 2240 (1888). — Gabriel, Ber. **23**, 1767 (1890). — Gabriel u. Aschan, Ber. **24**, 1364 (1891).

[4] Precht, Ber. **11**, 1193 (1878). — Duisberg, Ann. **213**, 166 (1882). — Knorr, Ber. **17**, 1635 (1884). — Collie, Ann. **226**, 294 (1883). Ber. **20**, 445 (1887). — Canzoneri u. Spica, Ber. **18c**, 141 (1885). — Kuckert, Ber. **18**, 618 (1885). — Conrad u. Epstein, Ber. **20**, 3052 (1887). — Perkin, Journ. Soc. **61**, 828, 859 (1892).

tung von Ammoniak Acetessigester. Analoge Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von primären und secundären Aminen auf Acetessigester und bei der Einwirkung von Ammoniak auf Monalkylacetessigester $CH_3 \cdot CO \cdot CHR \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, dagegen nicht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dialkylacetessigester $CH_3 \cdot CO \cdot CR_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Hieraus ergiebt sich auch die Berechtigung der durch die obigen Gleichungen ausgedrückten Annahme über den Reactionsverlauf; für das Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Acetessigester könnte auch die Formel des Imidobuttersäureesters $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ aufgestellt werden; dann aber wäre es nicht verständlich, warum secundäre Amine dem Ammoniak gleich, zweifach alkylirte Acetessigester dagegen nicht ebenso wie Acetessigester selbst reagiren.

D. Amidoderivate der Dicarbonsäuren.

Amidomalonsäure[1] $CH(NH_2)(CO_2H)_2$ entsteht durch Reduction der Isonitrosomalonsäure $CO_2H \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$ mit Natriumamalgam, krystallisirt aus Wasser in grossen wasserhaltigen Prismen, spaltet sich beim Schmelzen in Kohlensäure und Glykokoll und wird durch Jod zu Mesoxalsäure $CO_2H \cdot CO \cdot CO_2H$ oxydirt.

Amidobernsteinsäure $CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ist eine Substanz von grosser physiologischer Wichtigkeit; in Form ihres Monoamids — des unten besprochenen Asparagins — findet man sie überaus häufig in der Natur. Dieser Beziehung wegen wird sie gewöhnlich **Asparaginsäure** genannt, und man stellt sie in der Regel durch Verseifung des Asparagins[2] mit kochender Salzsäure dar; als Verseifungsprodukt des in den Zuckerrüben enthaltenen Asparagins (oder vielleicht auch als Zersetzungsprodukt von Eiweissstoffen) tritt die Säure in dem mit Kalk geschiedenen Rübensaft der Zuckerfabriken auf und kann namentlich aus der Melasse bequem gewonnen werden[3]; sie wird ferner durch Zersetzung von Eiweisskörpern[4] mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Die Asparaginsäure krystallisirt in rhombischen Blättchen, löst sich[5] in 222 Th. Wasser von 20°; ihr Kupfersalz $CuC_4H_5NO_4 + 4^1/_2H_2O$ krystallisirt in Nadeln und erfordert 2870 Th. kaltes, 234 Th. kochendes Wasser zur Lösung, löst sich dagegen ziemlich leicht in verdünnter kochender Essigsäure. Sie ist, wenn nach den oben angeführten Bildungsweisen unter Vermeidung zu hoher Temperaturen gewonnen, optisch activ[6] — und zwar in stark saurer Lösung stark rechtsdrehend, in wässriger Lösung schwach linksdrehend, in alkalischer Lösung stärker linksdrehend — und liefert durch Einwirkung von salpetriger Säure gewöhnliche Aepfelsäure. Eine optisch

---

[1] Baeyer, Ann. **131**, 295 (1864).

[2] Plisson u. Henry, Ann. ch. [2] **45**, 304 (1830). — Dessaignes, Ann. **83**, 83 (1852). — B. Schulze, Ber. **16**, 1872 (1883). — H. Schiff, Ber. **17**, 2929 (1884).

[3] Scheibler, Ztschr. Chem. **1866**, 278. Ber. **2**, 296 (1869). — Hofmeister, Ann. **189**, 21 Anm. (1877).

[4] Kreusler, J. pr. **107**, 240 (1869). — Ritthausen, ebenda, 218. — Hlasiwetz u. Habermann, J. pr. [2] **7**, 408 (1873).

[5] Guareschi, Jb. **1876**, 777.

[6] Pasteur, Ann. **82**, 324 (1852). — Landolt, Ber. **13**, 2334 (1880). — A. Becker, Ber. **14**, 1035 (1881).

entgegengesetzte, in Rechtsäpfelsäure überführbare Asparaginsäure erhält man durch Verseifung des süssen Asparagins[1] (vgl. S. 839). Durch Vereinigung der beiden optischen Isomeren erhält man die inactive Asparaginsäure[2] (Asparacumsäure), welche aus den activen Asparaginsäuren und Asparaginen auch beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170—180°, ferner durch Erhitzen von saurem äpfelsaurem Ammonium auf 180—200°, durch Erhitzen von Fumarsäure oder Maleïnsäure mit alkoholischem oder wässrigem Ammoniak und als Ester aus dem Oxim des Oxalessigesters $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht.

Die S. 837 erwähnte Erscheinung, dass die saure Lösung der Asparaginsäure auf die Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahls in umgekehrter Richtung drehend wirkt wie die alkalische, findet sich bei vielen Amidosäuren wieder. Sie findet eine hübsche Erklärung in gewissen theoretischen Anschauungen über die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Vertheilung der Massen um das asymmetrische Kohlenstoffatom. Auf diese neuerdings von Guye[3] entwickelten Anschauungen kann an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden; nur die Art ihrer Anwendung auf den in Rede stehenden Fall sei angedeutet. Bei der Auflösung der Amidosäure in Alkali wird in Folge der Salzbildung die Carboxylgruppe, umgekehrt bei der Auflösung in Säuren die Amidogruppe beschwert; die Verrückung, welche der Schwerpunkt des ganzen Systems hierdurch nach der einen oder anderen Seite erfährt, wird als die Ursache für die Aenderung der Drehungsrichtung aufgefasst.

Für das Monoamid der Asparaginsäure (Amidosuccinaminsäure) lassen sich zwei Structurfälle:

$$\begin{array}{l} CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2 \\ | \\ CH_2 \text{———} CO \cdot OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH(NH_2) \cdot CO \cdot OH \\ | \\ CH_2 \text{———} CO \cdot NH_2 \end{array}$$

voraussehen, deren jeder wieder die Existenzmöglichkeit einer rechtsdrehenden, linksdrehenden und racemischen Modification einschliesst.

Das gewöhnliche **Asparagin** — so genannt, weil es zuerst in den Sprossen von Asparagus officinalis aufgefunden wurde[4], — ist, wie S. 837 schon erwähnt, im Pflanzenreiche sehr verbreitet[5,6]; namentlich in Keim-

---

[1] Piutti, Jb. **1887**, 1661.

[2] Dessaignes, Compt. rend. **30**, 324 (1850); **31**, 433 (1850). — Wolff, Ann. **75**, 293 (1850). — Pasteur, Ann. **82**, 326 (1852). — Schaal, Ann. **157**, 30 (1871). — Michael u. Wing, Ber. **17**, 2984 (1884). — Piutti, Jb. **1887**, 1662, 1730; **1888**, 1811. — Engel, Compt. rend. **104**, 1805 (1887); **106**, 1734 (1888). — Körner u. Menozzi, Ber. **21c**, 87 (1888).

[3] Ann. ch. [6] **25**, 145 (1892).

[4] Vauquelin u. Robiquet, Ann. ch. **57**, 88 (1806).

[5] Vgl. Dubrunfaut, J. pr. **53**, 508 (1851). — Dessaignes, Ann. **82**, 237 (1852). — Portes, Ber. **9**, 1934 (1876). — E. Schulze u. Barbieri, J. pr. [2] **20**, 398 (1879); **25**, 145 (1881); **27**, 340 (1883).

[6] Ueber die Rolle, welche das Asparagin bezw. ähnliche Amidsubstanzen in dem Ernährungsprocess der Pflanzen spielen, vgl.: Sachs, Vorlesungen über Pflanzenphysiologie, S. 343 (Leipzig, 1887). — Frank, Lehrbuch d. Botanik, Bd. I, S. 611, 616 (1892).

lingen findet man es häufig und zuweilen in sehr grosser Menge, so in Lupinenkeimlingen bis zu einem Betrage von 20—30 % der Trockensubstanz; erwähnt sei ferner das Vorkommen in Mandeln, in den Knospen von Birken und Kastanien. Zur Darstellung[1] benutzt man zweckmässig den Saft gekeimter Wicken, Bohnen oder Erbsen. Es bildet mit 1 Mol. H_2O grosse rhombische, hemiëdrische Prismen, löst sich in 47 Th. Wasser von 20°, ist in Alkohol unlöslich, dreht[2] in wässriger Lösung nach links ($[\alpha]_D^{20}$ in 1·4procentiger Lösung = − 5·43) und ist geschmacklos; durch Verseifung geht es in Asparaginsäure über (s. S. 837).

Bei der Krystallisation des aus Wickenkeimlingen dargestellten Asparagins erhält man neben dem gewöhnlichen, linkshemiëdrischen Asparagin ebenso ausgebildete, aber rechtshemiëdrische Krystalle des optisch entgegengesetzten, in wässriger Lösung rechtsdrehenden Asparagins[3] ($[\alpha]_D$ = + 5·41), welches sich von dem gewöhnlichen Asparagin wesentlich durch seinen süssen Geschmack unterscheidet. Diese sehr merkwürdige Erscheinung erklärt Pasteur[4] durch die Annahme, dass bei der Sinneswahrnehmung die Nervensubstanz die Rolle eines optisch activen Stoffes spielt, demnach auf die beiden optischen Antipoden verschieden reagirt (vgl. Linksmilchsäure, S. 807), im einen Falle den süssen, im anderen Falle den faden Geschmack veranlasst. Die beiden optischen Antipoden, zu gleichen Gewichtstheilen in Wasser aufgelöst, geben natürlich eine inactive Lösung, aus der sich aber beim Verdunsten nicht eine racemische Modification des Asparagins, sondern ein Gemenge der beiden activen Modificationen abscheidet. Es resultirt auch durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den durch directe Esterificirung erhältlichen, gegen 200° schmelzenden Monoäthylester der inactiven Asparaginsäure (s. S. 838) ein Gemenge der beiden activen Asparagine, ebenso, wenn man das durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Brombernsteinsäureester erhältliche Imid der Asparaginsäure durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak in Asparagin umwandelt[5]:

$$C_2H_3(NH_2)\begin{matrix}-CO\\ -CO\end{matrix}\!\!>\!NH + H_2O = C_2H_3(NH_2)\begin{matrix}-CO\cdot NH_2\\ -CO\cdot OH\end{matrix}.$$

Dagegen ist ein inactives Asparagin[6] aus einem Asparaginsäureester

---

[1] Piria, Ann. **68**, 343 (1846). — Buchner, Jb. **1862**, 310. — Gorup, Ann. **125**, 291 (1863). — E. Schulze, Ber. **15**, 2855 (1882).

[2] Pasteur, Ann. ch. [3] **31**, 70 (1851). — Champion u. Pellet, Ber. **9**, 724 (1876). — Landolt, Ber. **13**, 2333 (1880). — A. Becker, Ber. **14**, 1028 (1881). — Piutti, Jb. **1887**, 1661.

[3] Piutti, Jb. **1886**, 1343; **1887**, 1660.

[4] Compt. rend. **103**, 138 (1887).

[5] Körner u. Menozzi, Ber. **20c**, 511 (1887). — Vgl. auch Hell u. Poliakoff, Ber. **25**, 640 (1892).

[6] Piutti, Jb. **1888**, 1811 ff. Ber. **23c**, 561 (1890).

durch Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak gewonnen worden, welcher durch Reduction der Oximidoätherbernsteinsäuren $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ entsteht und bei 165° schmilzt; dieser Bildungsweise zufolge:

$$\begin{matrix} C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2 \\ | \\ CH_2-CO_2H \end{matrix}$$

wäre dem inactiven Asparagin von den S. 838 als möglich hingestellten Formeln die erste zuzuschreiben. Da sich die beiden activen, natürlichen Asparagine nicht zu dem inactiven Asparagin combiniren, so kommen ihnen und dem entsprechenden inactiven Asparaginsäuremonoäthylester vermuthlich die Structurformeln:

$$\begin{matrix} CH(NH_2)\cdot CO\cdot OH \\ | \\ CH_2-CO\cdot NH_2 \end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad \begin{matrix} CH(NH_2)\cdot CO\cdot OH \\ | \\ CH_2-CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$$

zu.

Aus dem Oxim des Oxalessigesters $C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ kann durch Reduction je nach den Bedingungen sowohl der das inactive Asparagin liefernde, wie der das Gemenge von activen Asparaginen liefernde Asparaginsäuremonoäthylester gewonnen werden.

Amidoglutarsäure[1] $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ — häufig auch inconsequenter Weise Glutaminsäure genannt, obwohl dieser Name eigentlich nicht einer Amidosäure, sondern der Aminsäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ zukommt, — schliesst sich nicht nur in ihrer Constitution an die Asparaginsäure an, sondern ist auch durch gemeinsames Vorkommen und Entstehung eng mit derselben verknüpft. In Gestalt des dem Asparagin analogen Glutamins $C_3H_5(NH_2)\begin{matrix}-CO_2H \\ -CO \cdot NH_2\end{matrix}$ findet sie sich zugleich mit dem Asparagin im Rübensaft, ferner in Keimpflanzen (Kürbis- und Wickenkeimlingen), zugleich mit Tyrosin in den Wurzelknollen von Stachys tuberifera. Neben Asparaginsäure tritt sie auch bei der Spaltung der Eiweisskörper auf. Sie krystallisirt in kleinen Blättchen, schmilzt unter Zersetzung bei 202—202·5°, ist in wässriger Lösung rechtsdrehend und liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure Oxyglutarsäure (S. 815). Das **Glutamin** $C_3H_5(NH_2)\begin{matrix}CO \cdot NH_2 \\ CO_2H\end{matrix}$ krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, löst sich in etwa 25 Th. Wasser von 16° und ist in

[1] Ritthausen, J. pr. **99**, 454 (1866); **103**, 233, 249 (1868); **106**, 445; **107**, 218 (1869). — Ritthausen u. Kreusler, J. pr. [2] **3**, 314 (1871). — Habermann, Ann. **179**, 248 (1875). — Hofmeister, Ann. **189**, 22 (1877). — Hlasiwetz u. Habermann, J. pr. [2] **7**, 403 (1879). — Scheibler, Ber. **2**, 297 (1869); **17**, 1725 (1884). — Gorup, Ber. **10**, 780 (1877). — E. Schulze u. Urich, ebenda, 85. — E. Schulze u. Barbieri, ebenda, 199. J. pr. [2] **20**, 385 (1879). — Haitinger, Monatsh. **3**, 228 (1882). — E. Schulze u. Bosshard, Ber. **16**, 312 (1883); **17**, 1610 (1884); **18**, 388, 390 (1885). — E. Schulze, Ztschr. f. physiol. Chem. **9**, 256 (1885). — v. Planta, Ber. **23**, 1699 (1890). — L. Wolff, Ann. **260**, 118 (1890). — Menozzi u. Appiani, Ber. **24c**, 398 (1891).

starkem Weingeist unlöslich. Spaltet man Eiweisskörper mit Barytwasser bei 150—160°, so erhält man eine inactive Amidoglutarsäure, welche durch Einwirkung von Penicillium glaucum die linksdrehende Amidoglutarsäure liefert und synthetisch durch Reduction von α-Isonitrosoglutarsäure $CO_2H \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ gewonnen ist.

Diazosäuren, Hydrazisäuren, Hydrazinsäuren.

Es ist eine charakteristische Eigenthümlichkeit der Verbindungen, welche die Amidgruppe in einen aromatischen Kern — z. B. in den Benzolkern C_6H_6 — eingefügt enthalten, unter der Einwirkung von salpetriger Säure in sogenannte „Diazoverbindungen“ überzugehen (Näheres s. in Bd. II). Diese aromatischen Diazoverbindungen enthalten die aus zwei Stickstoffatomen gebildete Gruppe — N=N — einerseits an ein aromatisches Radical, andererseits an ein Halogenatom oder durch Vermittelung von Sauerstoff an ein Säureradical gebunden, z. B.:

$$C_6H_5—N:N—Cl \qquad C_6H_5—N:N—O \cdot NO_2;$$
Diazobenzolchlorid Diazobenzolnitrat

man kann sie als Salze von Diazohydroxyden, wie $C_6H_5—N:N—OH$, auffassen. Sie sind durch eine ausserordentliche Reactionsfähigkeit ausgezeichnet und namentlich geneigt, die Diazogruppe in Form von freiem Stickstoff abzuspalten und dabei je nach den Reactionsbedingungen gegen andere Gruppen — Cl, Br, J, OH, SH, CN etc. — auszutauschen.

Den Amidokörpern der Fettreihe dagegen geht die Fähigkeit, in Diazoverbindungen überzugehen, im Allgemeinen ab. Lange hat man vergeblich nach aliphatischen Repräsentanten der Diazoverbindungen gesucht; das von Zorn 1878 entdeckte Diazoäthoxan $C_2H_5O \cdot N = N \cdot O \cdot C_2H_5$ (S. 205) enthält zwar die Gruppe —N=N—, aber doch nicht an Kohlenstoff gebunden. Im Jahre 1883 machte Curtius endlich die folgenreiche Beobachtung, dass die Ester der Amidosäuren ein Verhalten gegen salpetrige Säure zeigen, welches an das Verhalten der aromatischen Amine erinnert; sie gehen in **Ester von Diazosäuren** über. Diese seither von Curtius eingehend untersuchten Verbindungen sind nicht nur an sich durch ihre Existenz, ihre Eigenschaften und ihre Reactionsfähigkeit interessant, sie haben eine besondere Bedeutung auch für die anorganische Chemie erlangt; denn von ihnen ausgehend, gelangte Curtius unter Benutzung von Reactionen, in denen die Doppelstickstoffgruppe vom Kohlenstoffkern sich loslöst, zu der Entdeckung des Diamids $H_2N \cdot NH_2$, dessen Studium ihn weiterhin zur Auffindung der Stickstoffwasserstoffsäure $\overset{N}{\underset{N}{\|}}\!\!>\!NH$ führte.

Die Diazoester besitzen nicht ganz analoge Structur[1], wie die aromatischen Diazoverbindungen; die Diazogruppe —N=N— ist in ihnen

[1] Curtius, J. pr. [2] **39**, 107 (1888). Ber. **23**, 3036 (1890).

beiderseits an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden anzunehmen. So ist z. B. die Bildung von Diazoessigester aus Glykokollester bezw. aus dem vorübergehend entstehenden Nitrit des letzteren (vgl. S. 832) durch die Gleichung:

$$C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_2{<}^{NH_2} + NO\cdot OH = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CH{<}\overset{N}{\underset{N}{\|}} + 2H_2O$$

auszudrücken. Diese Auffassung wird durch die Zusammensetzung und das Verhalten der Diazoester geboten; sie wird ferner dadurch bewiesen, dass man dieselbe Verbindung, welche aus α-Amidopropionsäuremethylester durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht, erhält, wenn man auf Brenztraubensäureester zunächst Diamid einwirken lässt:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\cdot O\cdot CO\end{matrix}{>}CO + H_2N\cdot NH_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\cdot O\cdot CO\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix} + H_2O$$

und den so entstandenen Hydrazipropionsäureester mit Quecksilberoxyd oxydirt:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\cdot O\cdot CO\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix} + HgO = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\cdot O\cdot CO\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix} + Hg + H_2O.$$

Der **Diazoessigsäureäthylester** [1] $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CHN_2$ (Azomethylencarbonsäureester[2]) ist die am ausführlichsten untersuchte Diazoverbindung der Fettreihe. Man erhält ihn durch Einwirkung von nascirender salpetriger Säure auf salzsauren Glykokollester und reinigt ihn durch Destillation mit Wasserdampf. Er stellt ein goldgelbes Oel von eigenthümlichem starkem Geruch dar, das mit Aether und Alkohol mischbar, in Wasser kaum löslich ist, bei 24° das spec. Gewicht 1·083 besitzt und in der Kälte zu einer bei —22° schmelzenden Masse erstarrt. In unreinem Zustand verpufft er leicht schon bei wenig erhöhter Temperatur; in ganz reinem Zustand dagegen können kleine Mengen (2—3 g) aus dem Oelbad unzersetzt destillirt werden und gehen unter 720 mm Druck bei 140—141° über. Kalium und Natrium lösen sich in dem Diazoester unter Wasserstoffentwickelung auf; der Ester löst sich seinerseits in wässrigen Alkalien und Ammoniak und kann diesen Lösungen kurz nach ihrer Bereitung mit Aether wieder entzogen werden, während bei längerer Einwirkung die S. 843 besprochenen Umwandlungsprodukte entstehen; diese Erscheinungen und die Existenz der schön krystallisirenden, sehr explosiven Quecksilberverbindung $Hg(CN_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$ zeigen, dass der Diazoessigester ein durch Metallatome vertretbares Wasserstoffatom enthält.

Seine Natur als Diazoverbindung giebt der Ester in zahlreichen Reactionen zu erkennen, die unter Entwickelung des Stickstoffgehalts in

[1] Curtius, Ber. **16**, 2230 (1883); **17**, 953 (1884); **18**, 1283, 1302 (1885); **20**, 1632 (1887) J. pr. [2] **38**, 396 (1888). — Buchner u. Curtius, Ber. **18**, 2371, 2377 (1885). — Buchner, Ber. **21**, 2637 (1888); **22**, 842 (1889). Ann. **273**, 214 (1892). — Curtius u. Lang, J. pr. [2] **38**, 531 (1888).

[2] Nomenclatur vgl. Curtius, J. pr. [2] **44**, 96 (1891).

Form von freiem Stickstoff sich abspielen. So geht beim Eintropfen des Esters in kalte concentrirte Salzsäure die Reaction:

$$CHN_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + HCl = CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + N_2$$

mit explosionsartiger Heftigkeit vor sich; in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure erfolgt heftige Detonation; Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder organischen Säuren bewirkt Bildung von Glykolsäureester, seinen Alkyl- oder Acylderivaten:

$$CHN_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2O = CH_2(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + N_2$$
$$CHN_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_2H_5 \cdot OH = CH_2(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + N_2$$
$$CHN_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot OH = CH_2(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + N_2.$$

Die Halogene wirken schon in der Kälte unter Erzeugung dihalogenirter Essigsäureester ein:

$$CHN_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + J_2 = CHJ_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + N_2.$$

Mit den Estern ungesättigter Säuren tritt Diazoessigester zu Additionsprodukten zusammen, die beim Erhitzen in Stickstoff und die Ester von Carbonsäuren des Trimethylens zerfallen, z. B.:

$$\begin{matrix}(CO_2 \cdot C_2H_5)-CH \\ \Vert \\ (CO_2 \cdot C_2H_5)-CH\end{matrix} + CHN_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = \begin{matrix}(CO_2 \cdot C_2H_5)-CH \\ | \\ (CO_2 \cdot C_2H_5)-CH\end{matrix} \!\!> CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + N_2.$$

Ebensowenig wie es gelingt, aus den freien Amidosäuren durch Einwirkung von salpetriger Säure die freien Diazosäuren zu erhalten (vgl. S. 829), ebensowenig kann man von den Diazoestern durch Verseifung zu den Diazosäuren gelangen. Wenn man die kalte Lösung der Diazoessigester in verdünnten Alkalien einige Zeit sich selbt überlässt, so erfolgt zwar Verseifung und Bildung von Salzen der Diazoessigsäure; aber schon beim Einleiten von Kohlensäure in diese Lösung unter starker Abkühlung tritt Stickstoffentwickelung ein. Bewirkt man die Verseifung durch starkes wässriges Ammoniak, so erhält man als Hauptprodukt das Diazoacetamid $CHN_2 \cdot CO \cdot NH_2$, welches aus Wasser in gelben durchsichtigen Tafeln krystallisirt, bei 114° unter heftiger Gasentwickelung schmilzt, in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, von Mineralsäuren schon in der Kälte unter Stickstoffentbindung zersetzt und durch Einwirkung von Jod in Dijodacetamid übergeführt wird.

Sehr eigenthümliche Veränderungen erleiden die Diazoester bei der Verseifung mit concentrirten wässrigen Alkalien: es tritt gleichzeitig Verseifung und Polymerisation ein; man erhält aus Diazoessigester Salze von der Zusammensetzung der diazoessigsauren Salze, welche sich aber von einer trimolecularen, auch im freien Zustand beständigen Säure ableiten — von der **Triazoessigsäure** $C_3H_3N_6(CO_2H)_3$ oder **Triazotrimethylentricarbonsäure,** deren Structur vermuthlich durch die Formel:

```
          N : N—CH—CO₂H
         /         \
                    N
CO₂H—CH             :
                    N
         \         /
          N : N—CH—CO₂H
```

auszudrücken ist. Triazoessigsäure krystallisirt je nach den Bedingungen mit 2 oder 3 Mol. Wasser; die dreifach gewässerte Säure bildet tieforangegelbe Tafeln, zersetzt sich durch schnelles Erhitzen bei 149°. schmilzt bei 152° und liefert bei 155° unter lebhafter Kohlensäureentwickelung eine farblose Flüssigkeit; sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kaltem absolutem Alkohol sehr leicht löslich, wird von heissem Wasser und Alkohol allmählich zersetzt, von Jod in alkalischer Lösung nicht angegriffen. Ihre Ester sind mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtig, gegen kochendes Wasser beständig; der Aethylester bildet prachtvolle morgenrothe Prismen und schmilzt bei 110°; seine Moleculargrösse ist durch kryoskopische Bestimmung sichergestellt. Alle Derivate der Triazoessigsäure färben sich prachtvoll carminroth, wenn die Dämpfe rauchender Salpetersäure auf sie einwirken. Von grösstem Interesse ist die Spaltung, welche die Triazoessigsäure beim Erwärmen mit Wasser oder verdünnten Säuren erleidet, — sie zerfällt in Oxalsäure und Diamid:

$$CO_2H\cdot CH\begin{cases} N:N-CH\cdot CO_2H \\ \qquad\quad N \\ \qquad\quad \vdots \\ \qquad\quad N \\ N:N-CH\cdot CO_2H \end{cases} + 6H_2O = \begin{array}{l} + NH_2\cdot NH_2 + CO_2H\cdot CO_2H \\ CO_2H\cdot CO_2H \quad + \begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{array} \; ; \\ + NH_2\cdot NH_2 + CO_2H\cdot CO_2H \end{array}$$

auf diesem Wege ist das Diamid zum ersten Mal erhalten worden.

α-Diazopropionsäuremethylester[1] $CH_3\cdot CN_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ (Methylazomethylencarbonsäureester, Nomenclatur vgl. S. 842) siedet unter 18 mm Druck bei 53—55° und ist viel weniger beständig als Diazoessigester.

Diazobernsteinsäureester[2] $C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CN_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Methylazomethylendicarbonsäureester) zersetzt sich beim Versuch, ihn im Vacuum zu destilliren, unter Explosion gegen 150° bei 12 mm Druck, zerfällt durch Kochen mit Wasser in Stickstoff und Fumarsäureester und liefert bei der Einwirkung von Ammoniak den schön krystallisirenden Diazosuccinaminsäureester $C_2H_5\cdot CO_2\cdot C_2H_2N_2\cdot CO\cdot NH_2$ (Schmelzpunkt 110—112°).

Als Reductionsprodukte der Diazosäuren können die Hydrazisäuren und Hydrazinsäuren, wie

$$\begin{array}{c} CH_3\cdot C\!\!\begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{array} \\ | \\ CO_2H \\ \text{Hydrazipropionsäure} \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2\cdot NH\cdot NH_2 \\ | \\ CO_2H \\ \text{Hydrazinessigsäure} \end{array}$$

aufgefasst werden.

[1] Curtius u. Koch, J. pr. [2] **38**, 487 (1888). — Curtius u. Lang, Ber. **23**, 3037 (1890). J. pr. [2] **44**, 559 (1891).

[2] Curtius u. Koch, Ber. **18**, 1293 (1885); **19**, 2460 (1886). J. pr. [2] **38**, 472 (1888). — Curtius u. Lang, J. pr. [2] **44**, 562 (1891).

α-Hydrazipropionsäuremethylester[1] (vgl. Bildung und Verhalten S. 842) krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 82°, ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser etwas weniger leicht löslich.

Hydrazinessigsäure[2] (Methylhydrazincarbonsäure, Amidoglykokoll) entsteht neben Benzoylhydrazin bei der Einwirkung von Diamid auf Benzoylglykolsäureester:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2NH_2 \cdot NH_2$$
$$= C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 + NH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H + C_2H_5 \cdot OH,$$

bildet grosse Tafeln, schmilzt bei 93°, ist in kaltem Wasser sehr leicht, in Aether nicht löslich, schmeckt deutlich süss und kühlend und reagirt neutral.

Zweiunddreissigstes Kapitel.

Mehrwerthige Aldehyde, mehrwerthige Ketone, Ketoaldehyde.

Dialdehyde.

Der einfachste Dialdehyd und zugleich der in der Fettreihe einzig bekannte Repräsentant dieser Klasse ist die Verbindung, deren Molecül aus zwei Aldehydgruppen besteht:

$$O:HC—CH:O,$$

die als Aldehyd der Oxalsäure aufgefasst werden kann und als Glyoxal bezeichnet wird.

Glyoxal[3] $C_2H_2O_2$ (Diformyl) entsteht durch Oxydation von Aethylalkohol und Acetaldehyd mit Salpetersäure (vgl. S. 159); für die Darstellung ist es zweckmässig, vom gewöhnlichen Aldehyd oder vom Paraldehyd auszugehen. Man erhält das Glyoxal beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung auf dem Wasserbade als farblose amorphe harte Masse, die noch viel Wasser enthält und in Wasser leicht löslich ist; nach dem Trocknen im Vacuum bei 110—120° löst es sich nur sehr langsam in Wasser auf und hält noch immer etwas Wasser zurück. Die physikalischen Eigenschaften des Glyoxals erscheinen merkwürdig bei einem Vergleich mit dem flüssigen und leicht flüchtigen Diacetyl $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, das als Dimethylderivat des Diformyls aufgefasst werden muss; man könnte daher der Ansicht zuneigen, das Glyoxal sei eine polymere Modification des Diformyls; diese Ansicht wird indess durch das chemische Verhalten des Glyoxals nicht gestützt, denn das Glyoxal reagirt durchaus wie eine wahre Carbonylverbindung. — Als Aldehyd erweist sich das Glyoxal durch die Fähigkeit, ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung zu reduciren, als Dialdehyd durch die Zusammensetzung der

---

[1] Curtius u. Lang, J. pr. [2] **44**, 557 (1891). [2] Curtius, Ber. **23**, 3029 (1890).

[3] Debus, Ann. **102**, 20 (1857); **110**, 323 (1859). — Schiff, Ann. **172**, 1 (1873). — Ljubavin, Ber. **10**, 1366 (1877); **14**, 2685 (1881); **15**, 3087 (1882). — Hantzsch, Ann. **222**, 66 (1883). — Forcrand, Bull. **41**, 240 (1884). Ann. ch. [6] **11**, 433 (1881). — Hinsberg, Ber. **24**, 3236 (1891).

krystallinischen Verbindungen, die es mit sauren Alkalisulfiten eingeht. z. B. $C_2H_2O_2 + 2NaHSO_3 + H_2O$, und durch sein Verhalten gegen Hydroxylamin; es entsteht ein Dioxim (OH·N:)CH·CH(:N·OH) — **Glyoxim**[1] genannt —, welches farblose, leicht sublimirbare Tafeln bildet, bei **178°** schmilzt, in Wasser leicht löslich ist, beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in ein Diacetylderivat (Schmelzpunkt 120°), bei längerem Erwärmen mit dem Anhydrid in Cyan N⋮C·C⋮N übergeführt wird. — Eine eigenthümliche Veränderung erleidet das Glyoxal durch die Einwirkung der Alkalien schon in der Kälte; indem die eine Hälfte des Molecüls reducirt, die andere oxydirt wird, entsteht Glykolsäure:

$$\begin{array}{l}CHO\\|\\CHO\end{array} + \begin{array}{c}H_2\\O\end{array} = \begin{array}{l}CH_2\cdot OH\\|\\CO\cdot OH\end{array}.$$

Interessant ist auch die Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal; neben einer, in geringer Menge auftretenden, in Wasser unlöslichen Base Glykosin[2] $C_6H_6N_4$ entsteht als Hauptprodukt das Glyoxalin $C_3H_4N_2$. welches die Constitution:

$$\begin{array}{l}CH\cdot NH\diagdown\\|\qquad\qquad\quad CH\\CH\cdot N\;\diagup\!\!\diagup\end{array}$$

besitzt und daher nebst ähnlichen Basen erst in Band II bei den „Imidazolen“ näher besprochen werden wird.

In demselben Verhältniss, wie Glyoxal zur Oxalsäure, würde zur Bernsteinsäure der Dialdehyd:

$$CHO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$$

stehen; irrthümlicher Weise wurde früher dem isomeren Butyrolacton (S. 763) diese Constitutionsformel zugeschrieben. Bernsteinsäuredialdehyd ist zur Zeit als solcher noch nicht bekannt; dagegen ist sein Dioxim — Succinaldoxim[3] CH(:N·OH)·$CH_2\cdot CH_2$·CH(:N·OH) — durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Pyrrol:

$$\begin{array}{l}CH{-}CH\diagdown\\|\qquad\quad\;\; NH\\CH{=}CH\diagup\end{array} + \begin{array}{l}H\,NH\cdot OH\\H\,NH\cdot OH\end{array} - NH_3 = \begin{array}{l}CH{=}CH\cdot NH\cdot OH\\|\\CH{-}CH\cdot NH\cdot OH\end{array} = \begin{array}{l}CH_2{-}CH{:}N\cdot OH\\|\\CH_2{-}CH{:}N\cdot OH\end{array}$$

erhalten worden; es bildet weisse Kryställchen, schmilzt bei 173°, ist in Wasser nicht löslich, in Alkalien löslich, entwickelt mit salpetriger Säure Stickoxydul und liefert durch Reduction mit Natrium in Alkohol das Tetramethylendiamin (S. 626, 630).

Diketone.

Die Kenntniss der aliphatischen Glieder aus der interessanten Gruppe von Verbindungen, deren Molecüle zweimal die ketonartig gebundene Carbonylgruppe enthalten, verdanken wir erst Arbeiten der

[1] Wittenberg u. V. Meyer, Ber. **16**, 505 (1883). — Lach, Ber. **17**, 1573 (1884). — Pinner, ebenda, 2001. — Hantzsch, Ber. **25**, 705 (1892).

[2] Debus, Ann. **107**, 199 (1858). — Wyss, Ber. **9**, 1542 (1876). — Pinner, Ber. **17**, 2000 (1884). — Japp u. Cleminshaw, Journ. Soc. **51**, 552 (1887).

[3] Ciamician u. Dennstedt, Ber. **17**, 533 (1884). — Ciamician u. Zanetti, Ber. **22**, 1968, 3176 (1889).

letzten Jahre (seit 1885), welche namentlich von Claisen, Combes, Fittig, Paal und v. Pechmann herrühren und für viele Repräsentanten dieser Klasse einfache Gewinnungsweisen kennen lehrten. Vorher waren nur Diketone der aromatischen Reihe bekannt. Dagegen waren die Monoxime der einfachsten aliphatischen α-Diketone (Isonitrosoketone, vgl. S. 848) bereits durch Untersuchungen von V. Meyer u. Züblin charakterisirt und leicht zugänglich gemacht.

Bildungsprocesse, Eigenschaften und Verhalten der Diketone sind wesentlich abhängig von der gegenseitigen Stellung der beiden Carbonylgruppen; es empfiehlt sich daher auch hier eine gesonderte Besprechung der einzelnen Untergruppen, in welche die Gruppe der Diketone naturgemäss unter Berücksichtigung dieses Umstandes zerfällt. Im Einklang mit der bisher in diesem Lehrbuch meist durchgeführten Bezeichnungsweise (vgl. S. 535) kann man die Diketone, wenn die beiden Carbonylgruppen direct mit einander verknüpft sind:

—CO—CO—,

α-Diketone, wenn sie durch ein, zwei etc. Kohlenstoffatome getrennt sind:

—CO—C—CO—,
—CO—C—C—CO etc.

β-, γ- etc. Diketone nennen. Neuerdings indessen zieht man es vielfach vor (vgl. „Genfer Nomenclatur" im Anhang zu Band I), Zahlen anstatt der kleinen griechischen Buchstaben zur Kennzeichnung der Stellung der einzelnen Kohlenstoffatome einer Kette zu benutzen; es sind dann die Diketone

mit der Gruppe	—CO·CO—	als 1·2 Diketone,
„ „ „	—CO—C—CO	„ 1·3 „
„ „ „	—CO—C—C—CO	„ 1·4 „ etc.

zu bezeichnen.

Um für die einzelnen α-Diketone Namen zu bilden, fasst man sie in der Regel als Vereinigung zweier Säureradicale auf, z. B.:

$CH_3 \cdot CO—CO \cdot CH_n$: Diacetyl,
$CH_3 \cdot CO—CO \cdot C_2H_5$: Acetylpropionyl etc.;

die β-Diketone kann man als Monoketone ansprechen, die durch ein Säureradical substituirt sind, z. B.:

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$: Acetylaceton;

indem man das einwerthige Radical des Acetons $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2$— „Acetonyl" nennt, ergiebt sich für das einfachste γ-Diketon die Bezeichnung:

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$: Acetonylaceton.

Zu einer einheitlichen Nomenclatur der Diketone gelangt man bei Benutzung der Beschlüsse, welche der „internationale Congress für die Reform der chemischen Nomenclatur" zu Genf im April 1892 gefasst

hat. Die Ketone werden von den Kohlenwasserstoffen abgeleitet, welche an Stelle der CO-Gruppen CH_2-Gruppen enthalten, also Aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ vom Propan, Diacetyl $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ von Butan etc. An den Namen des Kohlenwasserstoffs wird die Endung „on“ oder bei Gegenwart mehrerer Carbonylgruppen „dion“, „trion“ etc. gehängt. Die Stellung der Carbonylgruppen wird durch Ziffern bezeichnet. Die Bedeutung der Ziffern, sowie die für die Nomenclatur der Kohlenwasserstoffe massgeblichen Principien sind im Anhang zu Bd. I auseinandergesetzt.

So gelangt man zu Namen, wie

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$: Propanon,
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$: Pentanon 2,
$CH_3 \cdot CO \cdot CO.CH_3$: Butadion,
$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$: Pentadion 2. 3.
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$: Pentadion 2. 4.
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$: Hexadion 2. 5.

Analog werden die Oxime unter Benutzung der Endung „oxim“ bezeichnet, z. B.:

$CH_3 \cdot C(:NOH) \cdot C(:NOH) \cdot CH_3$: Butandioxim.

Ueber die Benennung der Verbindungen, die zum Theil Keton, zum Theil Oxim sind, ist noch kein definitiver Beschluss gefasst. Im Folgenden sollen sie bezeichnet werden, indem man sich die Oximidogruppe durch Sauerstoff ersetzt denkt und die Stellung der Oximidogruppe angiebt:

$CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$: Monoxim des Butadions,
$CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$: Monoxim 3 des Pentadions 2. 3.

A. α-Diketone oder 1·2-Diketone.

Für die Gewinnung der α-Diketone geht man von den Monalkylderivaten des Acetessigesters $CH_3 \cdot CO \cdot CHR \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ aus und unterwirft sie zunächst der Einwirkung von verdünnten Alkalien in der Kälte, dann von nascirender salpetriger Säure; es treten dadurch die Reactionen:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH \begin{cases} CH_3 \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{cases} + KOH = CH_3 \cdot CO \cdot CH \begin{cases} CH_3 \\ CO_2K \end{cases} + C_2H_5 \cdot OH,$$

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH \begin{cases} CH_3 \\ CO_2H \end{cases} + ON \cdot OH = CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3 + CO_2 + H_2O$$

ein; die Oximidogruppe tritt an das der Ketongruppe benachbarte Kohlenstoffatom, und es entsteht das Monoxim eines Diketons[1]. Derartige Verbindungen kann man auch als Isonitroso-Substitutionsprodukte der Monoketone auffassen und daher Isonitrosoketone nennen. Die Isonitrosoketone kann man in manchen Fällen bequemer direct durch Nitrosirung der Monoketone erhalten, indem man die Ketone

[1] V. Meyer u. Züblin, Ber. 11, 322 (1878).

bei Gegenwart von Natriumäthylat oder Salzsäure mit Amylnitrit unter Vermeidung eines Ueberschusses (vgl. unten) behandelt[1]; durch diese Reaction entstehen indess nur aus den Ketonen $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ Monoxime von Diketonen $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot R$, während sie bei Ketonen $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ infolge der grösseren Reactionsfähigkeit der Methylgruppe gegenüber der Methylengruppe zu Monoximen von Ketoaldehyden $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(:N \cdot OH)$ führt (vgl. S. 860). — Von den Isonitrosoketonen gelangt man nun zu den entsprechenden Diketonen durch Abspaltung von Hydroxylamin:

$$CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3 + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3 + H_2N \cdot OH;$$

diese Spaltung kann durch Kochen mit verdünnter, etwa 15procentiger Schwefelsäure ausgeführt werden[2]; es ist in der Regel nicht nöthig, das Isonitrosoketon zu isoliren, sondern man kann die Bildung des Isonitrosoketons aus dem alkylirten Acetessigester und die Spaltung desselben meist in einer Operation durchführen (vgl. S. 851 die Darstellung des Diacetyls). Auch durch Erwärmen mit Amylnitrit gehen die Isonitrosoketone in Diketone über[3]:

$$CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_2H_5 + C_5H_{11} \cdot O \cdot NO = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot C_2H_5 + C_5H_{11} \cdot OH + N_2O;$$

man muss daher bei der oben erwähnten Darstellung der Isonitrosoketone mit Amylnitrit einen Ueberschuss des letzteren vermeiden.

Durch Einwirkung von Natrium auf Säurechloride[4] entstehen Substanzen, welche früher entsprechend der Bildungsgleichung:

$$2C_3H_7 \cdot CO \cdot Cl + 2Na = 2NaCl + C_3H_7 \cdot CO \cdot CO \cdot C_3H_7$$

als α-Diketone (Dibutyryl und Divaleryl) aufgefasst wurden, für welche indess neuerdings die Constitutionsformeln:

$$\begin{matrix} C_3H_7-C-O \cdot CO \cdot C_3H_7 \\ \| \\ C_3H_7-C-O \cdot CO \cdot C_3H_7 \end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad \begin{matrix} C_4H_9-C-O \cdot CO \cdot C_4H_9 \\ \| \\ C_4H_9-C-O \cdot CO \cdot C_4H_9 \end{matrix}$$

wahrscheinlich gemacht worden sind.

Die α-Diketone sind gelbe, nicht erstarrende, unzersetzt siedende, mit Wasserdampf flüchtige Oele von stechendem, in der Regel gleichzeitig etwas süsslichem Geruch. Sehr bemerkenswerth ist ihre intensiv gelbe Färbung im Gegensatz zu der Farblosigkeit der Monoketone, der β-, γ- etc. Diketone; die Dämpfe des Diacetyls besitzen die Farbe des Chlors. Das Diacetyl löst sich in 4 Th. Wasser von 15° zu einer gelben Flüssigkeit; die Löslichkeit seiner Homologen nimmt mit steigendem Moleculargewicht ab.

Ihr Verhalten beweist deutlich die Gegenwart zweier Carbonylgruppen. Mit Cyanwasserstoff treten sie zu Dicyanhydrinen, wie

[1] Claisen u. Manasse, Ber. **22**, 526 (1889).
[2] v. Pechmann, Ber. **20**, 3213 (1887). — Otte u. v. Pechmann, Ber. **22**, 2115 (1889).
[3] Manasse, Ber. **21**, 2176 (1888).
[4] Freund, Ann. **118**, 33 (1861). — Brühl, Ber. **12**, 315 (1879). — Klinger u. Schmitz, Ber. **24**, 1271 (1891).

$CH_3\cdot C(OH)(CN)\cdot C(OH)(CN)\cdot CH_3$ zusammen. Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagiren sie unter Bildung von Monoximen, Dioximen, Monohydrazonen und Dihydrazonen:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO \\ | \\ CH_3\cdot C{:}N\cdot OH \end{matrix}, \quad \begin{matrix} CH_3\cdot C{:}N\cdot OH \\ | \\ CH_3\cdot C{:}N\cdot OH \end{matrix}, \quad \begin{matrix} CH_3\cdot C{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_3\cdot CO \end{matrix}, \quad \begin{matrix} CH_3\cdot C{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_3\cdot C{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}.$$

Die Dioxime können als Homologe des Glyoxims $HC({:}N\cdot OH)\cdot CH({:}N\cdot OH)$ (S. 846) aufgefasst und daher allgemein als **Glyoxime** bezeichnet werden; die Dihydrazone werden **Osazone** genannt.

Die **Monoxime der α-Diketone (Isonitrosoketone)** sind farblose, krystallinische Substanzen, sieden zum Theil unzersetzt und lösen sich in Alkalien mit **gelber Farbe** auf. Die gelbe Farbe der alkalischen Lösung ist für die Verbindungen mit der Gruppe:

$$-CO-C({:}N\cdot OH)-$$

höchst charakteristisch ist und unterscheidet sie namentlich scharf von den farblos löslichen Dioximen mit der Gruppe:

$$-C({:}N\cdot OH)-C({:}N\cdot OH)- .$$

(vgl. unten). Die bei der Reduction der Monoxime mit Zinnchlorür und Salzsäure zu erwartenden Amidoketone hat man nicht isoliren können, kann aber leicht Condensationsprodukte derselben (**Ketine, Aldine**) gewinnen[1], z. B. aus dem Monoxim des Diacetyls die Base:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C\overset{N}{\diagup\,|\,\diagdown} C\cdot CH_3 \\ \| \qquad\quad \| \\ CH_3\cdot C\underset{N}{\diagdown\,|\,\diagup} C\cdot CH_3 \end{matrix} \left(= \begin{matrix} CH_3\cdot CO \\ | \\ CH_3\cdot CH-NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2\diagdown CH\cdot CH_3 \\ | \\ CO\cdot CH_3 \end{matrix} - 2H_2O - H_2 \right)$$

(Näheres vgl. in Band II unter „Azinen"). — Die **Dioxime**[2] (**Glyoxime**) schmelzen viel höher als die Monoxime, lösen sich im Gegensatz zu den Monoximen in Alkalien **farblos** auf und liefern bei der Oxydation mit Ferricyankalium oder mit Stickstofftetroxyd **Hyperoxyde** wie

$$\begin{matrix} CH_3-C=N-O \\ | \qquad\quad | \\ CH_3-C=N-O \end{matrix}$$

(farblose, im Vacuum unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten, in Wasser etwas löslich, in Alkalien unlöslich).

Durch Ammoniak werden die α-Diketone glatt in substituirte Glyoxaline (vgl. S. 846) verwandelt: so geht z. B. Diacetyl in Trimethylglyoxalin über[3] — ein Vorgang, den man sich durch die Gleichungen:

$$CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O = CH_3\cdot CO\cdot OH + COH\cdot CH_3,$$

---

[1] TREADWELL, Ber. **14**, 1461 (1881). — Ueber die Zwischenprodukte vgl. E. BRAUN, Ber. **22**, 559 (1889).

[2] Vgl. SCHRAMM, Ber. **16**, 180 (1883). — R. SCHOLL, Ber. **23**, 3498 (1890).

[3] v. PECHMANN, Ber. **21**, 1415 (1888).

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO \\ | \\ CH_3\cdot CO \end{array} + 2\,NH_3 + CHO\cdot CH_3 = 3\,H_2O + \begin{array}{l} CH_3-C-NH \\ \quad\ \ \| \\ CH_3-C-N \end{array}\!\!>C\cdot CH_3$$

erklären kann.

Höchst interessant sind die Veränderungen, welche einige α-Diketone unter dem Einfluss von Alkalien[1] erleiden. Die gelbe wässrige Lösung des Diacetyls z. B. wird bei vorsichtigem Zusatz von Natronlauge entfärbt, und man kann nach Eintritt der Farblosigkeit ein Condensationsprodukt der Lösung entziehen, das als ein ungesättigtes Triketon aufzufassen ist:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3 \\ + CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3 \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_3\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \\ \quad\ \ \| \\ CH\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3 \end{array};$$

diese ungesättigten Triketone sind „**Chinogene**" genannt worden, da sie sich bei kurzem Erwärmen mit überschüssigen Alkalien unter weiterer Wasserabspaltung in „**Chinone**" — Verbindungen aus der Klasse der Benzolderivate — umwandeln, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\cdot CO\cdot CH_3 \\ \quad\ \ \| \\ CH\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3 \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_3\cdot C\cdot CO\cdot CH \\ \quad\ \ \| \qquad\quad \| \\ CH\cdot CO\cdot C\cdot CH_3 \end{array}.$$

Xylochinon

Die Tabelle Nr. 40 auf S. 852 giebt eine Uebersicht über die Eigenschaften der einzelnen α-Diketone und ihrer Oxime.

Darstellung des Diacetyls[2] (vgl. die Gleichungen auf S. 848 u. 849). 50 g Methylacetessigester werden mit $^7/_8$ Liter Wasser, dann mit 140 g Natronlauge (1 : 4) übergossen; nach dem Umschütteln lässt man über Nacht stehen, wobei Verseifung des Esters zu Methylacetessigsäure erfolgt. Nun fügt man 25 g Natriumnitrit (98 procentig) zu, kühlt durch Einstellen in Eiswasser und giesst portionenweise, indem man durch Durchsaugen eines Luftstroms die Flüssigkeit in dauernder Bewegung erhält, verdünnte Schwefelsäure (1:5) ein, bis Tropaeolinpapier deutlich violett gefärbt wird. Man macht nun wieder alkalisch, wodurch die Lösung gelb wird, dann mit Schwefelsäure wieder sauer, so dass Lakmuspapier eben dauernd geröthet wird. Die Flüssigkeit, welche nun das Monoxim des Diacetyls enthält, wird jetzt mit Natronlauge wieder bis zur deutlichen Gelbfärbung versetzt und nach Zusatz von 150 g Krystallsoda möglichst rasch zur Vertreibung des vorher abgespaltenen Alkohols auf die Hälfte abdestillirt, darauf nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, mit Wasser auf das ursprüngliche Volum aufgefüllt, ohne Kühlung mit 250 g concentrirter Schwefelsäure versetzt und sofort abdestillirt, so lange noch im Destillat das nun übergehende Diacetyl durch Braunfärbung beim Erwärmen mit Natronlauge nachweisbar ist. Das etwa 1 Liter betragende gelbe Destillat wird zur völligen Zerlegung des Oxims mit dem siebenten Theil seines Gewichts an concentrirter Schwefelsäure nochmals destillirt, bis kein Diketon mehr übergeht. Durch immer wiederholtes Destilliren des Uebergegangenen, zweckmässig unter Zusatz von Kochsalz, kann in den Destillaten das Diacetyl soweit concentrirt werden, dass es sich schliesslich nach 4—5 Destillationen als leichtes Oel vom Wasser trennt. Man trocknet es mit Chlorcalcium und rectificirt. Ausbeute: 10—12 g.

---

[1] v. Pechmann, Ber. **21**, 1417 (1888); **22**, 2115 (1889).

[2] v. Pechmann, Ber. **24**, 3954 (1891).

Tabelle Nr. 40.

Name des Diketons, als Verbindung zweier Säureradicale aufgefasst.	Name des Diketons nach der Genfer Nomenclatur	Formel	Siedepunkt des Diketons	Spec. Gewicht des Diketons	Schmelzpunkt des Monoxims $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot R$	Siedepunkt des Monoxims $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot R$	Schmelzpunkt des Dioxims
Diacetyl[1—7.14.16—19] . . .	Butadion 2. 3	$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$	88°	0·973(20°)	74°	185—186°	234·5°
Acetylpropionyl[3.4.8—11.16]	Pentadion 2. 3	$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot C_2H_5$	108°	0·948(19°)	54°	183—187°	170—172°
Acetylbutyryl[9.11.12] . . .	Hexadion 2. 3	$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$	128°	0·934(19°)	49·5°	—	168°
Acetylisobutyryl[9.18] . . .	Methyl-2-pentadion 3. 4	$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$	115—116°	—	75°	—	—
Acetylisovaleryl[9.15] . . .	Methyl-2-hexadion 4. 5	$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	138°	0·908(22°)	42°	—	171—172°
Acetylisocaproyl[9]	Methyl-2-heptadion 5. 6	$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(CH_3)_2$	163°	0·881(19°)	38°	—	172—173°

Citate zu der Tabelle Nr. 40: [1] v. Pechmann, Ber. **20**, 3162 (1887). — [2] Fittig, Daimler u. Keller, ebenda, 3183. Ann. **249**, 200 (1888). — [3] v. Pechmann, Ber. **21**, 1411 (1888); **24**, 3954 (1891). — [4] V. Meyer u. Züblin, Ber. **11**, 320, 695, 697 (1878). — [5] Gutknecht, Ber. **12**, 2290 (1879). — [6] C. Schramm, Ber. **16**, 177 (1883). — [7] Ceresole, ebenda, 834, 836. — [8] Manasse, Ber. **21**, 2177 (1888). — [9] v. Pechmann u. Otte, Ber. **22**, 2115 (1889). — [10] Claisen u. Manasse, ebenda 528. — [11] C. Schramm, Ber. **16**, 180, 2185 (1883). — [12] Treadwell, Ber. **14**, 2159 (1881). — [13] Westenberger, Ber. **16**, 2991 (1883). — [14] Thal, Ber. **25**, 1723 (1892). — [15] Treadwell u. Westenberger, Ber. **15**, 2788 (1882). — [16] R. Scholl, Ber. **23**, 3498 (1890). — [17] Hantzsch, Ber. **25**, 706 (1892). — [18] Vladesco, Bull. [3] **6**, 830 (1891). — [19] L. Wolff, Ann. **260**, 90 (1890).

Diacetyl und Diamid[1] reagiren je nach den angewendeten Mengenverhältnissen unter Bildung von **Dimethylazläthan**

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C{=}N \\ \quad | \qquad | \\ CH_3\cdot C{=}N \end{array}$$

(mattgelbes, mikrokrystallinisches, über 270° schmelzendes, in siedendem Alkohol schwer, in Wasser fast unlösliches Pulver) oder **Dimethylbishydrazomethylen**

$$CH_3{-}\underset{NH\cdot NH}{C}{-}\underset{NH\cdot NH}{C}{-}CH_3$$

(farblose, bei 158° schmelzende Prismen, in kaltem Wasser schwer, in heissem Alkohol beträchtlich löslich).

B. β-Diketone oder 1·3-Diketone.

Das einfachste β-Diketon — Acetylaceton — entsteht, wenn man das krystallinische Einwirkungsprodukt des Aluminiumchlorids auf Acetylchlorid $C_6H_7O_3AlCl_4$ (= $AlCl_3 + 3CH_3\cdot COCl - 2HCl$) mit Wasser zersetzt[2]; die Zersetzung verläuft unter Entwickelung von Kohlensäure; die einzelnen Phasen der Reaction (vgl. die Einwirkung von Eisenchlorid auf Säurechloride S. 386) können in folgender Weise formulirt werden[3]:

$$2CH_3\cdot COCl + CH_3\cdot COCl + AlCl_3 = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CCl_2\cdot O\cdot AlCl_2 + 2HCl,$$

$$(CH_3\cdot CO)_2\cdot CH\cdot CCl_2\cdot O\cdot AlCl_2 + 4H_2O = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CO\cdot OH + Al(OH)_3 + 4HCl,$$

$$(CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CO_2H = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + CO_2.$$

Vom Acetylaceton ausgehend, kann man seine Homologen $CH_3\cdot CO\cdot CHR\cdot CO\cdot CH_3$ gewinnen, indem man die Natriumverbindung $CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO\cdot CH_3$ (vgl. S. 854) mit Halogenalkylen umsetzt[2].

Einfacher und allgemeiner anwendbar aber ist zur Gewinnung von β-Diketonen die Condensation von Säureestern mit Monoketonen[4], z. B.:

$$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 + CH_3\cdot CO\cdot CH_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + C_2H_5\cdot OH;$$

die Reaction verläuft sehr gut bei Gegenwart von Natriumäthylat oder von metallischem Natrium (vgl. S. 855 die Darstellung des Acetylacetons), namentlich wenn das angewendete Keton eine dem Carbonyl benachbarte Methylgruppe enthält, welche dann stets den Angriffspunkt des Säureesters bildet, z. B.:

$$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 + CH_3\cdot CO\cdot C_3H_7 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_3H_7 + C_2H_5\cdot OH.$$

Befinden sich neben dem Carbonyl nur Methylengruppen, so ist der Reactionsverlauf weniger glatt.

Natriumäthylat — alkoholfrei[5] oder auch in alkoholischer Lösung angewendet — ist ein vorzügliches, von Claisen[6] der organischen Synthese zugeführtes Mittel, die Säureradicale aus Säureestern in andere Verbindungen einzuführen; seine Wirksamkeit wird wahrscheinlich dadurch bedingt, dass die Ester mit Natriumäthylat zu losen

[1] Curtius u. Thun, J. pr. [2] **44**, 174 (1891).
[2] Combes, Ann. ch. [6] **12**, 199 (1887).
[3] Vgl. Gustavson, J. pr. [2] **37**, 108 (1888).
[4] Claisen u. Ehrhardt, Ber. **22**, 1009 (1889). — Farbwerke in Höchst a. M. (D. R.-P. 49542), Ber. **23c**, 40 (1890).
[5] Claisen, Ber. **22**, 1010 Anm.
[6] Ber. **20**, 655, 2178 (1887).

Doppelverbindungen $R\cdot C\begin{cases}O\cdot C_2H_5\\O\cdot C_2H_5\\O\cdot Na\end{cases}$ zusammentreten, die dann unter Alkoholabspaltung reagiren:

$$R\cdot C\begin{cases}O\cdot C_2H_5\\O\cdot C_2H_5\\O\cdot Na\end{cases} + CH_3\cdot CO\cdot CH_3 = R\cdot C(ONa):CH\cdot CO\cdot CH_3 + 2C_2H_5\cdot OH,$$

$$R.C(ONa):CH\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O = R\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + NaOH.$$

An dem chemischen Verhalten der β-Diketone ist zunächst bemerkenswerth ihre Fähigkeit zur Bildung von Metallverbindungen[1]: die Wasserstoffatome, welche an dem zwischen den beiden Carbonylgruppen befindlichen Kohlenstoff haften, sind gegen Metallatome austauschbar. Natrium wirkt auf Acetylaceton unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung der Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO\cdot CH_3$ (vgl. S. 651—653); die stark saure Natur des Acetylacetons zeigt sich namentlich in dem Umstand, dass seine wässrige Lösung Magnesiumcarbonat, Bleicarbonat, Kupferacetat etc. zersetzt, um die entsprechenden Metallverbindungen zu bilden; besonders das schwer lösliche Kupfersalz $(C_5H_7O_2)_2Cu$ ist charakteristisch und zur Abscheidung des Acetylacetons aus Gemischen geeignet (vgl. S. 855 die Darstellung des Acetylacetons). Interessant ist auch die Aluminiumverbindung, da sie bei 314—315° unzersetzt destillirt, und ihre Dampfdichtebestimmung daher ausgeführt werden konnte, um die Molecularformel $Al(C_5H_7O_2)_3$ und damit die Dreiwerthigkeit des Aluminiums sicherzustellen[2] (vgl. S. 288). Bei den β-Diketonen $R\cdot CO\cdot CHR\cdot CO\cdot R$, welche in die zwischen den beiden Carbonylen befindliche Methylengruppe einen Alkylrest eingefügt enthalten, ist die Säurenatur erheblich abgeschwächt[3]: sie vermögen nicht mehr Kupferacetat zu zersetzen, geben aber noch zum Theil mit ammoniakalischem Kupferoxyd eine Fällung.

Beim Kochen mit Alkalien werden die β-Diketone in Säuren und Monoketone gespalten, z. B.:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + KOH = CH_3\cdot CO\cdot OK + CH_3\cdot CO\cdot CH_3.$$

Durch die 1·3-Stellung der beiden Carbonyle wird ein eigenthümliches Verhalten gegen Hydroxylamin[4,5] bedingt: es entstehen nicht eigentliche Oxime, sondern Verbindungen, welche aus den Monoximen als durch Wasseraustritt entstanden gedacht werden können und sich von einem geschlossenen stickstoffhaltigen Kern — dem „Isoxazolring" (vgl. Bd. II) — ableiten, z. B.:

---

[1] Vgl. COMBES, Compt. rend. **105**, 868 (1887).

[2] COMBES, Compt. rend. **108**, 405 (1889).

[3] CLAISEN u. EHRHARDT, Ber. **22**, 1018 (1889).

[4] ZEDEL, Ber. **21**, 2178 (1888). — CLAISEN, Ber. **24**, 3900 (1891). — DUNSTAN u. DYMOND, Journ. Soc. **59**, 428 (1891).

[5] COMBES, Bull. **50**, 145 (1888).

$$
\begin{array}{l} CH_2-CO-CH_3 \\ | \\ CH_3\cdot CO + NH_2 \\ OH/ \end{array} = \begin{array}{l} CH-C-CH_3 \\ \| \quad \| \\ CH_3\cdot C \quad N \\ \backslash O / \end{array} + 2H_2O.
$$

In analoger Weise entstehen durch Einwirkung von Phenylhydrazin[1,2] Abkömmlinge des „Pyrazols" (vgl. Bd. II):

$$
\begin{array}{l} CH_2-CO-CH_3 \\ | \\ CH_3\cdot CO + NH_2 \\ / \\ NH\cdot C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH-C-CH_3 \\ \| \quad | \\ CH_3-C \quad N \\ \backslash / \\ N\cdot C_6H_5 \end{array}.
$$

Die β-Diketone der Fettreihe sind farblose, unzersetzt siedende Flüssigkeiten; Acetylaceton löst sich in etwa 8 Th. Wasser; die Tabelle Nr. 41 auf S. 856 giebt über ihre Constanten Auskunft.

Darstellung von Acetylaceton[3]. **Zu einer gut abgekühlten Mischung von Aceton (1 Mol.) und alkoholfreiem Essigäther (3—4 Mol.) wird Natrium (1 Atom) in Form von feinem Draht zugegeben; man lässt zunächst in der Kälte, dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis das Natrium grösstentheils verschwunden ist, erwärmt dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade, fügt nach Beendigung der Reaction Eiswasser hinzu und trennt die alkalische, das Acetylaceton enthaltende Schicht von dem aufschwimmenden Essigäther. Die alkalische Lösung säuert man mit Essigsäure eben an und fällt nun das Acetylacetonkupfer durch eine concentrirte, heissgesättigte Lösung von Kupferacetat aus. Das Kupfersalz wird durch Schütteln mit kalter verdünnter Schwefelsäure zersetzt, darauf das Acetylaceton mit Chloroform ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Chloroforms rectificirt.**

C. γ-Diketone oder 1.4-Diketone.

Das **Acetonylaceton**[4] $C_6H_{10}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Hexadion 2.5) — der einfachste Repräsentant der γ-Diketone — kann ohne Schwierigkeit aus dem Diacetbernsteinsäureester, welcher durch Einwirkung von Jod auf Natracetessigester entsteht:

$$
2\begin{array}{l} C_2H_5\cdot CO_2\cdot CHNa \\ \quad | \\ CH_3\cdot CO \end{array} + 2J = 2NaJ + \begin{array}{l} C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH-CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad | \qquad | \\ CH_3\cdot CO \quad CO\cdot CH_3 \end{array},
$$

gewonnen werden, da die diesem Ester entsprechende Säure leicht in Kohlensäure und Acetonylaceton zerfällt:

$$
\begin{array}{l} CO_2H\cdot CH-CH\cdot CO_2H \\ \quad | \qquad | \\ CH_3\cdot CO \quad CO\cdot CH_3 \end{array} - 2CO_2 = \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_3\cdot CO \quad CO\cdot CH_3 \end{array}.
$$

Man löst den Diacetbernsteinsäureester durch Schütteln in einer 3 procentigen Natronlauge auf, welche genau auf 1 Mol. Ester 2 Mol. NaOH enthält, verschliesst

[1] Combes, Bull. **50**, 145 (1888).

[2] Knorr, Ber. **20**, 1104 (1887). Vgl. auch Kohlrausch, Ann. **253**, 15 (1889).

[3] Claisen u. Ehrhardt, Ber. **22**, 1009 (1889). — Farbwerke in Höchst (D. R.-P. 49542), Ber. **23c**, 40 (1890).

[4] Paal, Ber. **18**, 58, 2251 (1885). — Dietrich u. Paal, Ber. **20**, 1085 (1887). — Knorr, Ber. **22**, 168, 2100 (1889). — Ciamician u. Zanetti, Ber. **22**, 3176 (1891). — Angeli, Ber. **24**, 1305 (1891). — Eykman, Ber. **25**, 3074, 3078 (1892).

Tabelle Nr. 41.

Name des Diketons, als monacylirtes Monoketon oder als diacylirtes Methan aufgefasst.	Name des Diketons nach der Genfer Nomenclatur	Formel	Siedepunkt	Spec. Gewicht	Schmelzpunkt des Kupfer-Salzes
Acetylaceton (Diacetylmethan)[1.2.5—7]	Pentadion 2.4	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$	137°	0·979(15°)	über 200°
Acetyl-propionyl-methan[2]	Hexadion 2.4	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$	158°	0·954(15°)	197—198°
Diacetylmethylmethan[3.5.6]	Methyl-3-pentadion 2.4	$CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$	170—172°	0·984(15°)	—
Acetyl-propionyl-methyl-methan[2.4]	Methyl-3-hexadion 2,4	$CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_2H_5$	167—170°	—	192°
Diacetyldimethylmethan[6]	Dimethyl-3-pentadion 2.4	$CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$	175—177°	—	—
Acetyl-butyryl-methan[2]	Heptadion 2.4	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$	174—175°	0·941(15°)	160—161°
Diacetyl-äthyl-methan[1.5]	Aethyl-3-pentadion 2.4	$CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$	180—184°	0·962(15°)	—
Diacetyldiäthylmethan[1]	Diäthyl-3-pentadion 2.4	$CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot CH_3$	200—205°	—	—
Diacetyl-amyl-methan[1]	Pentyl-3-pentadion 2.4	$CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_5H_{11}) \cdot CO \cdot CH_3$	225°	—	—
Acetyl-heptoylmethan[2]	Dekadion 2.4	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$	228—229°	—	122°

Citate zu der Tabelle Nr. 41: [1] Combes, Ann. ch. [6] **12**, 199 (1887). Compt. rend. **105**, 868 (1887). Bull. [2] **48**, 474 (1887); **50**, 145 (1888). — [2] Claisen u. Ehrhardt, Ber. **22**, 1009 (1889). — [3] Dunstan u. Dymond, Journ. Soc. **59**, 428 (1891). — [4] Griner, Ann. ch. [6] **26**, 363 (1892). — [5] Perkin, Journ. Soc. **61**, 813 ff., 840 ff. (1892). — [6] A. u. C. Combes, Bull. [3] **7**, 778 (1892). — [7] A. u. C. Combes, Bull. [3] **7**, 788 (1892).

den Kolben mit einem Natronkalkrohr und erwärmt 2—3 St. auf dem Wasserbade. Aus der erkalteten Lösung wird das Acetonylaceton durch Kaliumcarbonat abgeschieden und durch Aether ausgeschüttelt.

Acetonylaceton ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, siedet bei 194°, besitzt bei 21° das spec. Gew. 0·970, ist mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar, in concentrirter Kali- und Potaschelösung unlöslich. Sein Dioxim $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ bildet weisse Krystalle, schmilzt bei 136·5° und ist in heissem Wasser leicht löslich.

Das Acetonylaceton und andere Verbindungen, welche zwei Carbonylgruppen in 1.4-Stellung enthalten, stehen in nahen genetischen Beziehungen zu den cyclischen Stammsubstanzen: Furfuran, Thiophen und Pyrrol. So liefert das Acetonylaceton bei der Destillation mit Chlorzink das Dimethylfurfuran:

```
       CH—CH
       ‖    ‖
CH₃·C      C·CH₃,
     \    /
       O
```

mit Schwefelphosphor das Dimethylthiophen:

```
       CH—CH
       |    
CH₃·C      CH·CH₃,
     \    /
       S
```

beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak das Dimethylpyrrol:

```
       CH——CH
       ‖     ‖
CH₃·C       C·CH₃·
     \     /
       NH
```

Umgekehrt bildet sich aus dem Dimethylpyrrol durch Einwirkung von Hydroxylamin das Dioxim des Acetonylacetons, und das Acetonylaceton selbst entsteht glatt durch Erhitzen der Dimethylfurfurancarbonsäure (Carbopyrotritarsäure, vgl. Bd. II) mit Wasser:

```
       CH—C·CO₂H
       ‖   ‖                       CH₂—CH₂
CH₃·C      C·CH₃  + H₂O  =         |     |          + CO₂.
     \    /                   CH₃·CO    CO·CH₃
       O
```

Dimethyl-3.4-Hexadion 2.5 $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ ist durch Einwirkung von Natrium auf Monochlormethyläthylketon $CH_3\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH_3$ erhalten[1], ist flüssig und siedet gegen 210°.

D. 1.6- und 1.7-Diketone[2].

Bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natracetessigester entsteht neben anderen Produkten der Diacetyladipinsäureester:

[1] VLADESCO, Bull. [3] **6**, 809 (1891).

[2] KIPPING u. PERKIN, Journ. Soc. **55**, 330 (1889); **57**, 13, 29 (1890); **59**, 214 (1891). — MARSHALL u. PERKIN, Journ. Soc. **57**, 241 (1890). — KIPPING u. MACKENZIE, Journ. Soc. **59**, 587 (1891). — KIPPING, Journ. Soc. **63**, 111 (1893).

$$2\ \begin{array}{l} CH_3\cdot CO \\ \quad | \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot CHNa \end{array} + CH_2Br\cdot CH_2Br = 2\,NaBr + \begin{array}{l} CH_3\cdot CO \qquad\qquad\qquad\qquad CO\cdot CH_3 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array},$$

welcher bei vorsichtiger Verseifung das **Octadion 2.7** (Diacetylbutan) liefert:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO \qquad\qquad\qquad\qquad CO\cdot CH_3 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} + 2\,H_2O =$$

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO \qquad\qquad CO\cdot CH_3 \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{array} + 2\,CO_2 + 2\,C_2H_5\cdot OH$$

— eine farblose, krystallinische Substanz, bei 43—44° schmelzend, wenig löslich in Wasser. Schon bei der Destillation und beim Kochen mit alkoholischer Lauge zerfällt es in Wasser und Methyldihydropentenmethylketon:

$$\begin{array}{c} CH_3\cdot CO\cdot CH_2 \qquad CO\cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 \qquad\qquad CH_2 \\ \diagdown CH_2 \diagup \end{array} - H_2O = \begin{array}{c} CH_3\cdot CO\cdot C{=\!=\!=}C\cdot CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \qquad CH_2 \\ \diagdown CH_2 \diagup \end{array}.$$

Ebenfalls mit Hülfe von Acetessigestersynthesen ist das **Enneadion 2.8** (Diacetylpentan):

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$$

(und einige Homologe desselben) gewonnen. Es schmilzt bei 48—49°, siedet unter 130 mm Druck bei 175—178°, spaltet sich, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, in Wasser und Methyl-tetrahydro-acetophenon:

$$\begin{array}{c} CH_3\cdot CO\cdot CH_2 \qquad\qquad \\ \diagup \qquad\qquad\qquad \\ CH_2 \qquad CO\cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 \qquad\quad CH_2 \\ \diagdown CH_2 \diagup \end{array} - H_2O = \begin{array}{c} CH_3\cdot CO\cdot C \qquad \\ \diagup \quad \diagdown\!\!\diagdown \\ CH_2 \qquad C\cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 \qquad CH_2 \\ \diagdown CH_2 \diagup \end{array}$$

und liefert als erstes Reductionsprodukt Dimethyldioxyheptamethylen:

$$CH_2\!\left\langle\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \end{array}\right. + 2\,H = CH_2\!\left\langle\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3) \\ \qquad\qquad\quad | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3) \end{array}\right. .$$

Triketone und Tetraketone.

Triketone. Diacetylaceton[1] $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Heptatrion 2.4.6) entsteht aus Dimethylpyron (vgl. Bd. II) durch Wasseraufnahme beim Kochen mit Barytwasser und Zersetzen des entstandenen Bariumsalzes mit Salzsäure:

$$\begin{array}{c} O \\ \diagup \qquad \diagdown \\ CH_3\cdot C \qquad\quad C\cdot CH_3 \\ \qquad \| \qquad\quad \| \\ CH \qquad\quad CH \\ \diagdown CO \diagup \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} CH_3\cdot C(OH) \quad C(OH)\cdot CH_3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ CH \qquad\qquad CH \\ \diagdown CO \diagup \end{array}$$

$$= CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3;$$

es bildet glänzende, farblose Krystallblätter, schmilzt bei 49° und löst sich in Soda; schon bei längerem Aufbewahren, rasch beim Erhitzen zersetzt es sich wieder in Wasser und Dimethylpyron: ein Beispiel einer ungewöhnlich leichten Ringschliessung.

---

[1] Feist, Ann. **257**, 276 (1890). — Perkin, Journ. Soc. **61**, 825, 858 (1892).

Ungesättigte Triketone (Chinogene) entstehen, wie schon S. 851 erwähnt, bei der Condensation der α-Diketone durch Alkalien, sind aber bisher nicht näher untersucht.

Tetraketone. Octatetron 2.4.5.7 oder Oxalyldiaceton[1] $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ entsteht durch Condensation von Oxalester mit Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat und schmilzt bei 120—121°.

Das Dioxim 3.4 des Hexatetrons 2.3.4.5 $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_3$ entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diacetbernsteinsäureester[2], schmilzt bei 152·5° unter heftiger Gasentwickelung, löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe und entwickelt bei der Behandlung mit verdünnten Säuren Blausäure. Die Abspaltung von Hydroxylamin unter Bildung des entsprechenden Tetraketons ist leider nicht gelungen.

Ketoaldehyde.

Die Gewinnungsweisen der Ketoaldehyde sind im Allgemeinen analog denjenigen der Diketone; ihre Eigenschaften werden wesentlich beeinflusst durch die gegenseitige Stellung der Keton- und Aldehydgruppe.

A. α-Ketoaldehyde.

Der einfachste Ketoaldehyd:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CHO$$

kann als **Methylglyoxal** oder Brenztraubensäurealdehyd bezeichnet werden. Sein Monoxim[3] $CH_3 \cdot CO \cdot CH(:N \cdot OH)$ (Isonitrosoaceton) kann leicht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigsäure erhalten werden (vgl. die Bildung der Isonitrosoketone S. 848):

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H + NO \cdot OH = CH_3 \cdot CO \cdot CH(:N \cdot OH) + CO_2 + H_2O,$$

bildet silberglänzende Kryställchen, schmilzt bei 65°, lässt sich in ganz kleinen Mengen unzersetzt destilliren, ist mit Wasserdämpfen sehr flüchtig, in Wasser und Aether leicht löslich und löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Färbung (vgl. S. 850). Durch Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure (vgl. S. 849) erhält man daraus das Methylglyoxal[4] selbst als gelbe, mit Wasserdämpfen flüchtige, in Wasser sehr leicht lösliche Flüssigkeit. Das Dioxim[5] $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(:N \cdot OH)$ (Acetoximsäure, Methylglyoxim) entsteht aus dem Monoxim und auch aus unsymmetrischem Dichloraceton $CH_3 \cdot CO \cdot CHCl_2$ durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin, bildet weisse Krystalle, schmilzt bei 153°, löst sich in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser leicht, in Alkalien augenblicklich farblos auf.

---

[1] Claisen u. Stylos, Ber. **21**, 1141 (1888). [2] Thal, Ber. **25**, 1724 (1892).

[3] V. Meyer u. Züblin, Ber. **11**, 695 (1878). — Treadwell u. Steiger, Ber. **15**, 1059 (1882). — Ceresole, Ber. **15**, 1326 (1882); **16**, 833 (1883). — v. Pechmann, Ber. **20**, 2542 (1887). — R. Scholl, Ber. **20**, 3578 (1887).

[4] v. Pechmann, Ber. **20**, 2543, 3213 (1887).

[5] V. Meyer u. Janny, Ber. **15**, 1164 (1882). — Treadwell u. Westenberger, ebenda, 2786. — Schramm, Ber. **16**, 2187 (1883). — R. Scholl, Ber. **23**, 3500, 3579 (1890).

Durch Nitrosirung der Ketone $R \cdot CO \cdot CH_3$ mit Amylnitrit (vgl. S. 849) kann man Monoxime von weiteren Homologen des Glyoxals $R \cdot CO \cdot CH(:N \cdot OH)$ erhalten[1].

Im Anschluss daran sei das Diisonitrosoaceton[2] $CH(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH(:N \cdot OH)$ erwähnt, das als Dioxim des Mesoxalaldehyds $CHO \cdot CO \cdot CHO$ aufgefasst werden kann, aus Acetondicarbonsäure $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht, bei 143—144° unter Zersetzung schmilzt und sich in Alkalien mit rothgelber Farbe löst; beim Kochen mit Wasser zerfällt es grösstentheils in Kohlensäure, Blausäure und Wasser; durch Einwirkung von Hydroxylamin liefert es das bei 171° unter Zersetzung schmelzende, in Alkalien farblos lösliche Propantrioxim $CH(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(:N \cdot OH)$ (Triisonitrosopropan).

B. β-Ketoaldehyde.

Man erhält β-Ketoaldehyde $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO$ durch Condensation von Methylketonen $R \cdot CO \cdot CH_3$ mit Ameisensäureester in Gegenwart von Natriumäthylat[3], z. B.:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + CHO \cdot O \cdot C_2H_5 + C_2H_5 \cdot ONa = CH_3 \cdot CO \cdot CH:CH(ONa) + 2C_2H_5 \cdot OH \text{ (vgl. S. 853—854).}$$

Ihre Natriumverbindungen und andere Salze sind recht beständig, die freien Ketoaldehyde dagegen sehr leicht veränderlich und kaum isolirbar; der Acetessigaldehyd z. B. geht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserabspaltung in Triacetylbenzol über:

$$3\, CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO = C_6H_3(CO \cdot CH_3)_3 + 3H_2O.$$

```
CH3·CO·CH2\                           CH3·CO·C
           \CHO                            /  \\
     CHO                                 CH    CH
      |                          =       ||    |          + 3H2O.
CH3·CO·CH2       CH2·CO·CH3      CH3·CO·C      C·CO·CH3
                 /                         \\  /
              CHO                           CH
```

Eine solche Condensation erscheint nicht möglich bei den Ketoaldehyden $R \cdot CO \cdot CHR \cdot CHO$, welche in die Methylengruppe zwischen Keton- und Aldehydgruppe einen Alkylrest eingefügt enthalten. Solche Ketoaldehyde entstehen durch die Anwendung obiger Reaction auf Ketone $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$ und sind in der That auch in freiem Zustand beständig (vgl. S. 861 Propionylpropionaldehyd). Im Gegensatz zu den β-Diketonen $R \cdot CO \cdot CHR \cdot CO \cdot R$ sind auch die derart alkylirten Ketoaldehyde noch sauer genug, um Kupferacetat zu zersetzen (vgl. S. 854).

Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagiren die β-Ketoaldehyde den β-Diketonen analog unter Bildung von Isoxazol- und Pyrazolderivaten.

Gewisse Reactionen, die namentlich an analogen Verbindungen der aromatischen Reihe beobachtet sind, machen es indess wahrscheinlich, dass diese sogenannten „β-Ketoaldehyde" gar keine Aldehydgruppe enthalten, sondern dass sie als Oxymethylenverbindungen, wie

---

[1] CLAISEN u. MANASSE, Ber. **22**, 528 (1889).
[2] v. PECHMANN u. WEHSARG, Ber. **19**, 2465 (1886); **21**, 2989 (1888).
[3] CLAISEN u. MEYEROWITZ, Ber. **22**, 3273 (1889).

$CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot OH$

(vgl. S. 860 die Bildungsgleichung), aufzufassen sind. Während in vielen Fällen die Vinylalkoholgruppe $—CH : CH(OH)$ in die Aldehydgruppe $—CH_2 \cdot CHO$ sich umwandelt (vgl. S. 476), scheint es, dass umgekehrt die Vinylalkoholform gegenüber der Aldehydform die stabilere Atomgruppirung darstellt, wenn im Acetaldehyd oder seinen Homologen $R \cdot CH_2 \cdot CHO$ ein Wasserstoffatom der Methyl- bezw. Methylengruppe durch ein Säureradical ersetzt ist[1] (vgl. Formylessigester und Homologe in Kap. 38).

Acetessigaldehyd[2] oder **Oxymethylenaceton** (vgl. oben) — $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO$ bezw. $CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH(OH)$ — liefert ein in hellblauen Nädelchen krystallisirendes, in Wasser ziemlich lösliches Kupfersalz $(C_4H_5O_2)_2Cu$; mit Eisenchlorid giebt er eine tiefdunkelrothe Färbung — **Propionylpropionaldehyd**[3] oder **Oxymethylenpropion** — $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$ bezw. $C_2H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH(OH)$ — (aus Propion und Ameisensäureester, vgl. S. 860) bildet farblose Krystalle, schmilzt bei etwa 40°, siedet unter 45—50 mm Druck bei 75—85°, riecht eigenthümlich, ist in Wasser merklich löslich und giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine prächtige dunkelviolette Färbung.

C. γ-Ketoaldehyde.

Das **Dioxim** eines γ-Ketoaldehyds — des α-**Methyllävulinaldehyds**[4]:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH \cdot CH : N(OH) \\ \quad | \\ \quad CH_2 \cdot C(:N \cdot OH)—CH_3 \end{array}$$

entsteht aus Dimethylpyrrol:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C{=}CH \diagdown \\ \quad | \qquad\qquad\quad > NH \\ \quad CH{=}C \diagup CH_3 \end{array}$$

durch Einwirkung von Hydroxylamin (vgl. S. 846, 857) und schmilzt bei 87—90°.

Dreiunddreissigstes Kapitel.

Halogenderivate der Aldehyde und Ketone.

Halogenderivate der Aldehyde.

Chlorderivate. Die Chlorderivate des Acetaldehyds werden gewöhnlich nicht durch directe Chlorirung des Aldehyds (vgl. S. 866 Butylchloral) gewonnen; vielmehr geht man zur Darstellung des Mono- und Dichloraldehyds von den Chlorderivaten des Diäthyläthers (vgl.

---

[1] Vgl. Claisen, Ber. **25**, 1780 (1892). — Vgl. auch Eliasberg u. Friedlaender, Ber. **25**, 1753 (1892).

[2] Claisen u. Stylos, Ber. **21**, 1144 (1888). — Stock, Ber. **22**, 3274 Anm. (1889). — Claisen u. Hori, Ber. **24**, 139 (1891). — Claisen u. Lanzendörfer, Ber. **25**, 1787 (1892).

[3] Claisen u. Meyerowitz, Ber. **22**, 3275 (1889).

[4] Ciamician u. Zanetti, Ber. **23**, 1788 (1890).

S. 197—198) oder des Acetals aus, für die Darstellung des besonders wichtigen Trichloraldehyds vom Aethylalkohol.

Dass der Dichloräther durch Erhitzen mit Wasser Monochloraldehyd liefert, ist schon S. 198 erwähnt; für die Darstellung führt man indess den Dichloräther zweckmässig durch Einwirkung von Natriumalkoholat[1] erst in Monochloracetal (Siedepunkt 156—158°) über:

$$CH_2Cl\cdot CH\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown O\cdot C_2H_5\end{matrix} + NaO\cdot C_2H_5 = CH_2Cl\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2 + NaCl$$

und spaltet letzteres durch Erhitzen mit Oxalsäure:

$$CH_2Cl\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2 + H_2O = CH_2Cl\cdot CHO + 2C_2H_5\cdot OH;$$

analog erhält man durch Spaltung des durch Chlorirung von Acetal oder von wasserhaltigem Alkohol (vgl. S. 863) gewinnbaren Dichloracetals $CHCl_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ den Dichloraldehyd.

Monochloraldehyd[2] $CH_2Cl\cdot CHO$ ist eine leicht bewegliche, äusserst scharf riechende, bei 85° siedende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren rasch in eine porcellanartige amorphe Masse umwandelt. Bei der oben erwähnten Darstellungsweise wird er zunächst in Form seines Hydrats $2C_2H_3ClO + H_2O \left(= \begin{matrix} CH_2Cl\cdot CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown \end{matrix} \\ \quad O \\ CH_2Cl\cdot CH\begin{matrix}\diagup \\ \diagdown OH\end{matrix}\end{matrix}\right)$ erhalten — in Wasser leicht lösliche Tafeln, die sich zwischen 43° und 50° verflüssigen, bei 85·5° unter Spaltung in Wasser und Chloraldehyd verdampfen; leitet man die Dämpfe über auf 100° erhitztes Chlorcalcium, so erhält man den wasserfreien Chloraldehyd. Durch Schwefelsäure wird er zu einer trimolecularen, in rhombischen Nadeln krystallisirenden, bei 87·5° schmelzenden Modification $(C_2H_3ClO)_3$ polymerisirt, welche sich im Vacuum ohne Dissociation vergasen lässt.

Dichloraldehyd[3] $CHCl_2\cdot CHO$ ist eine bei 88—89° siedende Flüssigkeit, polymerisirt sich leicht zu einer amorphen oder zu einer krystallisirbaren (Schmelzpunkt 129—130°) Modification und bildet ein Hydrat $C_2H_2Cl_2O + H_2O$.

Der Trichloracetaldehyd $CCl_3\cdot CHO$ ist der wichtigste Repräsentant unter den halogenirten Aldehyden und bekannt unter dem Namen **Chloral.** Das Chloral ist zuerst 1832 von Liebig[4] durch Einwirkung von Chlor auf Aethylalkohol erhalten worden; dieser Reaction bedient man sich auch heute noch zur fabrikmässigen Darstellung des Chlorals (durch Chlorirung von Aldehyd selbst, vgl. S. 866, erhält man Chloral[5] nur, wenn man den condensirenden Einfluss der entstehenden Salzsäure durch Anwendung von verdünntem wässrigen Aldehyd oder durch Neu-

---

[1] Vgl. Autenrieth, Ber. **24**, 160 (1891).

[2] Glinsky, Ztschr. Chem. **1867**, 678; **1868**, 617; **1870**, 648. — Jacobsen, Ber. **4**, 216 (1871). — Natterer, Monatsh. **3**, 442 (1882); **4**, 539 (1883); **5**, 491 (1884); **6**, 519 (1885).

[3] Paternò, Compt. rend. **67**, 456 (1868). Ztschr. Chem. **1869**, 393. — Jacobsen, Ber. **8**, 87 (1875). — Krey, Jb. **1876**, 475. — Denaro, Ber. **17c**, 567 (1884). — Grimaux u. Adam, Bull. **34**, 29 (1880). — Friedrich, Ann. **206**, 251 (1881).

[4] Ann. **1**, 189 (1832).

[5] Pinner, Ber. **4**, 256 (1871). Ann. **179**, 25 (1875).

tralisation verhindert). Man leitet einen langsamen Chlorstrom zunächst unter Kühlung, später unter Erwärmung mit Dampf in Alkohol, so lange noch Chlor aufgenommen wird; die Operation dauert ca. 6 Tage. Die ersten Gefässe füllt man mit bereits „angechlortem", d. h. schon theilweise mit Chlor gesättigtem Alkohol; aus diesen tritt das Chlor in Vorlagen, welche mit frischem Alkohol beschickt sind. Nach dem Erkalten stellt das Reactionsprodukt eine krystallinische Masse dar, die zum grössten Theil aus Chloralalkoholat (vgl. S. 865) besteht; man zerlegt dasselbe durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, hebt oder destillirt nun das als Oelschicht oben schwimmende Chloral ab und verarbeitet es auf Chloralhydrat, nachdem man ihm durch Zusatz von etwas Wasser und von kohlensaurem Kalk Salzsäure und kleine Mengen Phosgengas entzogen hat. [Bei diesem Verfahren erhielt man früher als Nebenprodukte in nicht unbeträchtlicher Quantität eine Reihe anderer chlorhaltiger Verbindungen: Chloräthyl, Aethylenchlorid, Aethylidenchlorid (S. 545), Chloräthylenchlorid (S. 554), Methylchloroform (S. 554); neuerdings indess werden diese Nebenprodukte theils nicht, theils nur in geringer Menge gewonnen.]

Man kann die Bildung des Chlorals[1] in dieser Reaction am einfachsten durch die beiden Gleichungen:

$$CH_3 \cdot CH_2(OH) + Cl_2 = CH_3 \cdot CHO + 2HCl,$$
$$CH_3 \cdot CHO + 3Cl_2 = CCl_3 \cdot CHO + 3HCl$$

erklären; allein man hat zweifellos zwischen der Bildung des Aldehyds (erste Gleichung) und der Bildung des Chloralalkoholats noch eine Reihe von intermediären Reactionen anzunehmen. Viel Wahrscheinlichkeit hat die Annahme, dass sich zunächst aus Aldehyd und Alkohol Acetal $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ bildet, dieses bis zum Dichloracetal $CHCl_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ chlorirt wird, welches nun bei weiterer Chlorirung:

$$CHCl_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2 + Cl_2 = CCl_3 \cdot CH \langle {}^{O \cdot C_2H_5}_{OH} + C_2H_5Cl$$

Chloralalkoholat und Chloräthyl liefert. Thatsächlich tritt Dichloracetal als Nebenprodukt der Fabrikation auf.

Chlorirt man Alkohol in Gegenwart von Eisenchlorid, so erhält man nicht Chloralalkoholat, sondern ein Gemisch von Chloral und Chloralhydrat[2].

Chloral[3] ist eine ölige Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, siedet bei 97·7° und besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·512. Mit Wasser ist es an sich nicht mischbar, verbindet sich aber damit nach wenigen Augenblicken unter lebhafter Erhitzung zu leicht löslichem Chloral-

[1] Wurtz u. Vogt, Compt. rend. **74**, 777 (1872). — Lieben, Ann. ch. [3] **52**, 313 (1858). Ber. **3**, 907 (1870). — Paternò, Ann. **150**, 253 (1869). — Jacobsen u. Neumeister, Ber. **15**, 599 (1882).

[2] Page, Ann. **225**, 209 (1884).

[3] Brühl, Ann. **203**, 11 (1880). — Thorpe, Journ. Soc. **37**, 191 (1880). — Passavant, Journ. Soc. **39**, 55 (1881). — Perkin, Journ. Soc. **51**, 808 (1887).

hydrat. Bei Gegenwart geringer Mengen Schwefelsäure oder anderer Beimengungen geht es allmählich in festes, amorphes, polymeres[1] Chloral (Metachloral) über; durch kleine Mengen Trimethylamin können grosse Mengen Chloral unter lebhafter Reaction in eine weisse feste Masse verwandelt werden, welche stickstofffrei ist und bei der Behandlung mit alkoholhaltigem Aether Chloralalkoholat liefert.

Chloral reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung[2], wird von rauchender Salpetersäure zu Trichloressigsäure (vgl. S. 715) oxydirt, von Zink und Salzsäure in Aldehyd verwandelt[3]. Von besonderem Interesse ist sein Verhalten gegen wässrige Alkalien; schon in der Kälte wird es in Chloroform und ameisensaures Alkali gespalten:

$$CCl_3 \cdot CHO + KOH = CHCl_3 + CHO \cdot OK;$$

diese auffallende Reaction[4] illustrirt besonders deutlich den lockernden Einfluss, den die Beladung mit negativen Radicalen auf den Zusammenhalt der Kohlenstoffatome ausübt (ähnliche Spaltungen vgl. bei den Polycarbonsäuren [S. 651, 699, 705], der Trichloressigsäure [S. 715], den β-Diketonen [S. 854], den halogenirten Ketonen [S. 868] etc.). Auf dieser Reaction beruht die übliche Darstellungsmethode des Chloroforms (S. 538). Indem man sie mit überschüssigem titrirten Alkali ausführt und dann die nicht durch Ameisensäure neutralisirte Alkalimenge zurücktitrirt, kann man eine quantitative Chloralbestimmung[5] darauf gründen.

Das Additionsbestreben der Aldehydgruppe —CHO ist durch die Vereinigung mit der an elektronegativen Bestandtheilen reichen Gruppe $—CCl_3$ noch erhöht. Als besonders merkwürdig ist hervorzuheben, dass Chloral sich mit Wasser schon beim Schütteln zu einem Hydrat vereinigt, das nicht als Krystallwasserverbindung, sondern als Dihydroxylverbindung $CCl_3 \cdot CH(OH)_2$ aufzufassen ist. Dieses **Chloralhydrat**[6] bildet grosse monokline Krystalle, schmilzt bei 57°, siedet bei 96—98° unter Zerfall in Wasser und Chloral, ist in Wasser leicht löslich und liefert, mit concentrirter Schwefelsäure gemengt, wieder Chloral zurück. Es ist diejenige Form, in welcher das Chloral auf den Vorschlag LIEBREICH's[7]

---

[1] Vgl. V. MEYER u. DULK, Ann. **171**, 76 (1873). — GRABOWSKI, Ber. **8**, 1436 (1875). — BYASSON, Compt. rend. **91**, 1071 (1880). — LEMOINE, Compt. rend. **93**, 514 (1881). — COMBES, Ann. ch. [6] **12**, 268 (1887).

[2] STAEDELER, Ann. **106**, 253 (1858). [3] PERSONNE, Ann. **157**, 113 (1871).

[4] Ueber die Benutzung dieser Reaction zu Untersuchungen betreffs der Verzögerung oder Verhinderung chemischer Reactionen in gewissen Theilen der reagirenden Flüssigkeit („todter Raum bei chemischen Reactionen") vgl. LIEBREICH, Jb. **1886**, 32. Ztschr. f. physik. Chem. **5**, 529 (1890); **8**, 83 (1891). — BUDDE, Ztschr. f. physik. Chem. **7**, 586 (1891).

[5] V. MEYER u. HAFFTER, Ber. **6**, 600 (1873).

[6] PERSONNE, Compt. rend. **69**, 1363 (1869). — ROUCHER, LEBAIGNE u. JUNGFLEISCH, Ztschr. Chem. **1870**, 351. — FLÜCKIGER, ebenda, 432. — V. MEYER u. DULK, Ann. **171**, 65 (1873).

[7] Ber. **2**, 269 (1869).

hin seit etwa 20 Jahren das beliebteste Schlafmittel darstellt; auf die Idee, das Chloral als Schlafmittel zu prüfen, wurde LIEBREICH durch die Erwägung geführt, es möchte innerhalb des Organismus Chloroform abspalten; doch haben spätere Untersuchungen gezeigt, dass das Chloral diese Spaltung im Körper nicht erleidet, sondern nach Reduction zu Trichloräthylalkohol in Form einer eigenthümlichen Säure — der Urochloralsäure (vgl. S. 952) — austritt[1]. Die schlafmachende Wirkung des Chlorals dürfte eher auf seine Zugehörigkeit zur Klasse der Aldehyde zurückzuführen sein (vgl. Paraldehyd S. 406, Trichloressigsäure S. 715). — Für die Auffassung des Chloralhydrats als Dihydroxylderivat[2] spricht namentlich der Umstand, dass es im Gegensatz zum Chloral die Aldehydreaction mit fuchsinschwefliger Säure (S. 393) nicht zeigt; das Chloralhydrat bildet mithin eine Ausnahme von der Regel, dass mehrere Hydroxylgruppen nicht an demselben Kohlenstoffatom haften können (vgl. S. 558).

Derivate des Chlorals. Das dem Chloralhydrat analoge und äusserlich ähnliche Chloralalkoholat[3,5] $CCl_3 \cdot CH\langle{}^{O \cdot C_2H_5}_{OH}$ — das Zwischenprodukt bei der Chloraldarstellung (S. 863) — schmilzt bei 56—57°, siedet bei 115° unter Zerfall. Infolge der Alkoholabgabe entwickelt es beim Erhitzen im Gegensatz zum Chloralhydrat brennbare Dämpfe; daher wird von dem officinellen Chloralhydrat nach dem Arzneibuch für das deutsche Reich gefordert, dass es keine brennbaren Dämpfe entwickelt.

Chloralammoniak[4,8] $CCl_3 \cdot CH\langle{}^{OH}_{NH_2}$ schmilzt bei 62—64°. — Auch mit Säureamiden[5,8] tritt Chloral zu additionellen Verbindungen zusammen; hierher gehört das als Schlafmittel benutzte Chloralformamid $CCl_3 \cdot CH\langle{}^{OH}_{NH \cdot CHO}$ (Schmelzpunkt 114—115°).

Hydroxylamin reagirt ebenfalls zunächst auf Chloral unter Bildung eines Additionsproduktes[6] $CCl_3 \cdot CH\langle{}^{OH}_{NH \cdot OH}$; dasselbe krystallisirt in Schuppen und schmilzt bei 98°. Durch Einwirkung von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in sehr concentrirter wässriger Lösung und bei gelinder Wärme erhält man das Trichloraldoxim[7] $CCl_3 \cdot CH:N \cdot OH$, welches bei 39—40° schmilzt, in kleinen Mengen

[1] Vgl. v. MERING u. MUSCULUS, Ber. **8**, 662 (1875).

[2] CARO u. V. MEYER, Ber. **13**, 2343 Anm. (1880). — Vgl. auch PERKIN, Journ. Soc. **51**, 808 (1887).

[3] PERSONNE, Compt. rend. **69**, 1363 (1869). — ROUCHER, LEBAIGNE u. JUNGFLEISCH, Ztschr. Chem. **1870**, 351. — MARTIUS u. MENDELSSOHN, Ber. **3**, 444 (1870). — LIEBEN, ebenda, 909.

[4] PERSONNE, Ann. **157**, 114 (1871). — R. SCHIFF, Ber. **10**, 166 (1877). — BÉHAL u. CHOAY, Compt. rend. **109**, 817 (1889); **110**, 1270 (1890). Ann. ch. [6] **26**, 5 (1892). — Vgl. auch R. SCHIFF, Ber. **24c**, 628 (1891).

[5] JACOBSEN, Ann. **157**, 243 (1870). — MOSCHELES, Ber. **24**, 1803 (1891).

[6] HANTZSCH, Ber. **25**, 701 (1892). [7] V. MEYER, Ann. **264**, 118 (1891).

[8] BÉHAL u. CHOAY, Ann. ch. [6] **27**, 319 (1893).

unzersetzt siedet, furchtbar reizende Wirkung auf die Augen ausübt und von Alkalien explosionsartig unter Bildung von Blausäure, Salzsäure und Kohlensäure (nicht Chloroform) zersetzt wird. Durch Einwirkung von überschüssigem Hydroxylamin auf Chloral in Gegenwart von überschüssigem Alkali entsteht das Chlorglyoxim[1] CCl(:N·OH)·CH(:N·OH) (Chloramphiglyoxim), welches aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser in Nadeln krystallisirt und in verdünntem Natron und in Ammoniak sich unverändert auflöst; leitet man in seine ätherische Lösung Chlorwasserstoff, so wird es in das stereoisomere Chlorantiglyoxim verwandelt, welches gegen Alkalien äusserst empfindlich ist; durch sehr verdünnte Alkalien wird letzteres augenblicklich in Chloramphiglyoxim zurückverwandelt, durch gewöhnliches Natron unter Gelbfärbung, durch concentrirtes Ammoniak unter Bräunung explosionsartig zersetzt. Es liegt hier ein specieller Fall von Stereoisomerieerscheinungen vor, wie sie bei Oximen in letzterer Zeit sehr häufig beobachtet sind (vgl. S. 950, 977, 985, 987) und namentlich an den Oximen der aromatischen Reihe ausführlich studirt sind. Ueber ihre Erklärung (wie auch über die Bedeutung der Vorsilben „amphi" und „anti") vergleiche daher die Oxime aromatischer Aldehyde und Ketone in Band II.

Mit α-Oxysäuren (z. B. Milchsäure) tritt Chloral beim Erhitzen zu acetalartigen Verbindungen unter Wasserabspaltung zusammen, die als Chloralide bezeichnet werden, z. B.:

$$CCl_3\cdot CHO + \begin{array}{l}OH\cdot CH\cdot CH_3\\ \quad\;\; |\\ OH\cdot CO\end{array} = CCl_3\cdot CH\left\langle\begin{array}{l}O-CH\cdot CH_3\\ \quad\;\; |\\ O-CO\end{array}\right. + H_2O.$$

Chloralid[2] war ursprünglich eine Substanz $C_5H_2Cl_6O_3$ genannt, welche durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chloral entsteht, bei 114—115° schmilzt und bei 272—273° siedet. Die Constitution dieser Verbindung, die lange räthselhaft war, ist durch eine scharfsinnige Untersuchung von WALLACH aufgeklärt; da sie auch beim Erhitzen von Trichlormilchsäure (S. 755) mit Chloral entsteht, so ist sie als Trichlormilchsäure-trichloräthylidenester $CCl_3\cdot CH\left\langle\begin{array}{l}O-CH\cdot CCl_3\\ \quad\;\; |\\ CO-CO\end{array}\right.$ aufzufassen.

Chlorderivate der höheren Aldehyde. Wenn man gewöhnlichen Acetaldehyd oder Paraldehyd der Einwirkung von Chlor aussetzt, so erhält man als Hauptprodukt nicht ein Substitutionsprodukt des Acetaldehyds, sondern ein Trichlorderivat des Butyraldehyds — das sogenannte **Butylchloral**[3], welchem bisher die Formel $CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CHO$ zuertheilt wurde, welches aber nach einer neueren Untersuchung ein Gemisch von zwei sehr ähnlichen Isomeren zu sein scheint; die Reaction verläuft wahrscheinlich derart, dass sich zunächst Monochloracetaldehyd bildet, welcher sich unter dem Einfluss der entstehenden Salzsäure mit Aldehyd zu α-Chlorcrotonaldehyd condensirt, worauf letzterer Chlor addirt:

$$CH_3\cdot CHO + CH_2Cl\cdot CHO = CH_3\cdot CH:CCl\cdot CHO + H_2O,$$
$$CH_3\cdot CH:CCl\cdot CHO + Cl_2 = CH_3\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CHO.$$

---

[1] NÄGELI, Ber. **16**, 499 (1883). — HANTZSCH, Ber. **25**, 707 (1892).

[2] STÄDELER, Ann. **61**, 104 (1847); **106**, 253 (1858). — KEKULÉ, Ann. **105**, 293 (1857). — GRABOWSKY, Ber. **8**, 1433 (1875). — WALLACH, Ann. **193**, 1 (1878). — OTTO, Ann. **239**, 262 (1887). — ANSCHÜTZ u. HASLAM, Ann. **239**, 297 (1887); **253**, 121 (1889).

[3] KRÄMER u. PINNER, Ber. **3**, 383 (1870). — SARNOW, Ann. **164**, 93 (1872). — PINNER, Ber. **8**, 1561 (1875). Ann. **179**, 26 (1875). — ENGEL u. MOITESSIER, Compt. rend. **90**, 1075 (1880). — LIEBEN u. ZEISEL, Jb. **1881**, 598. Monatsh. **4**, 531 (1883). — BRÜHL, Ann. **203**, 20 (1880). — THOMAS, Jb. **1887**, 1361. — R. SCHIFF u. TARUGI, Ber. **24c**, 828 (1891). — R. SCHIFF, Ber. **25**, 1690 (1892).

Butylchloral ist eine farblose ölige Flüssigkeit, siedet bei 164—165°, besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·396, vereinigt sich mit Wasser zu einem krystallinischen Hydrat, wird von Salpetersäure zu Trichlorbuttersäure oxydirt.

α-Chlorisobutyraldehyd[1] $(CH_3)_2CCl \cdot CHO$ ist durch Einwirkung von Chlor auf Isobutylalkohol erhalten.

Bromderivate der Aldehyde.

Monobromacetaldehyd[2] $CH_2Br \cdot CHO$ ist durch Spaltung von Monobromacetal mit wasserfreier Oxalsäure (vgl. Chloraldehyd, S. 862) erhalten.

Bromal[3] $CBr_3 \cdot CHO$ ist in Bezug auf Bildung und Verhalten dem Chloral durchaus analog; es siedet bei 172—173°, ist bei — 20° noch flüssig, besitzt das spec. Gew. 3·34; sein Hydrat schmilzt bei 53·5°. — **Tribrompropionaldehyd**[4] $CH_2Br \cdot CBr_2 \cdot CHO$ (Glycerinbromal) entsteht durch Einwirkung eines Gemisches von concentrirter Bromwasserstoffsäure und concentrirter Schwefelsäure auf Glycerin; sein Hydrat $C_3H_3Br_3O + 2H_2O$ schmilzt bei 61·5°.

Jodderivate. Monojodderivate der Aldehyde[5] lassen sich leicht durch Einwirkung von Jod auf die in Wasser oder Alkohol gelösten Aldehyde in Gegenwart von Quecksilberoxyd oder Jodsäure erhalten. **Monojodacetaldehyd** $CH_2J \cdot CHO$ ist eine wasserhelle ölige Flüssigkeit vom spec. Gew. 2·14 bei 20°, die bei — 20° nicht erstarrt, sich an der Luft schnell schwärzt, bei 80° schon Zersetzung erleidet; schon bei gewöhnlicher Temperatur stösst er Dämpfe aus, die ausserordentlich die Augen und Athmungswerkzeuge angreifen. — Ein dem Chloral entsprechendes **Jodal**[6] $CJ_3 \cdot CHO$ ist, obwohl früher beschrieben, in Wahrheit nicht bekannt.

Halogenderivate der Ketone.

Die Halogenderivate der Ketone können leicht durch directe Substitution aus den Ketonen — sowohl aus den Monoketonen wie aus den Diketonen — gewonnen werden[7].

Hochhalogenirte Derivate der Ketone entstehen häufig aus Benzolderivaten durch Spaltung des Kohlenstoffringes[8] bei der Einwirkung der Halogene; z. B. erhält man (unter intermediärer Bildung von Pentamethylenderivaten, vgl. Bd. II):

---

[1] Brochet, Bull. [3] **7**, 641 (1892).

[2] E. Fischer u. Landsteiner, Ber. **25**, 2551 (1892).

[3] Löwig, Ann. **3**, 288 (1832). — Schäffer, Ber. **4**, 366 (1871). — Hardy, Compt. rend. **79**, 806 (1874). — Pinner, Ann. **179**, 72 (1875).

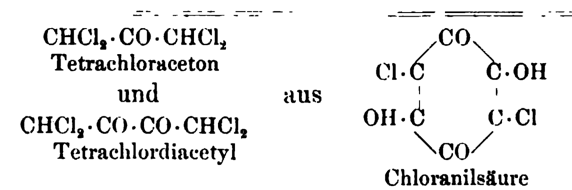
[4] Niemilowicz, Monatsh. **11**, 87 (1890).

[5] Chautard, Compt. rend. **102**, 118 (1885). Ann. ch. [6] **16**, 145 (1888).

[6] Vgl. Amato, Jb. **1875**, 473. — Bertrand, Jb. **1881**, 588. — Mulder, Rec. trav. chim. **7**, 321 (1888).

[7] Vgl. S. 868—869 die Citate bei den Chlorderivaten des Acetons, ferner: Emmerling u. Wagner, Ann. **204**, 28 (1880). — de Clermont u. Chautard, Compt. rend. **100**, 745 (1885). — Norton u. Westenhoff, Jb. **1888**, 1564. — Vladesco, Bull. [3] **6**, 395, 807 (1891). — Combes, Compt. rend. **111**, 272 (1890).

[8] Vgl. Weidel u. Gruber, Ber. **10**, 1145 (1877). — Hantzsch u. Schniter, Ber. **20**, 2040 (1887). — Hantzsch, Ber. **21**, 2427, 2437, 2441 (1888); **22**, 1254, 1255, 2847, 2849 (1889). — Levy u. Jedlicka, Ber. **20**, 2318 (1887); **21**, 318 (1888). — Zincke u. Kegel, Ber. **23**, 231, 235, 240, 1708, 1717 (1890). — H. Landolt jun., Ber. **25**, 857 (1892).



durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure, Hexabromaceton aus der entsprechenden Bromanilsäure; aus Phoroglucin entsteht bei der Einwirkung von Chlor ein Hexachlortriketohexamethylen:

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ \text{CH} \quad\quad \text{CH} \\ \text{OH—C} \quad\quad \text{C—OH} \\ \text{CH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CCl}_2 \quad\quad \text{CCl}_2 \\ \text{CO} \quad\quad \text{CO} \\ \text{CCl}_2 \end{array},$$

welches bei weiterer Behandlung mit Chlor und Wasser Octochloracetylaceton:

$$\begin{array}{l} \text{CO}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO} \\ | \qquad\qquad | \\ \text{CCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}_2 \end{array} + \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{Cl}\cdot \end{array} = \begin{array}{l} \text{CO}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OH} \\ \text{CCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}_3 \end{array},$$

$$\begin{array}{l} \text{CO}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OH} \\ | \\ \text{CCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}_3 \end{array} + \text{Cl}\cdot\text{OH} = \begin{array}{l} \text{CO}\cdot\text{CCl}_3 \\ | \\ \text{CCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}_3 \end{array} + CO_2 + H_2O$$

liefert, etc.

Manche Halogenderivate der Ketone besitzen einen äusserst stechenden Geruch oder nehmen einen solchen beim Aufbewahren an; beim Operiren mit denselben ist grösste Vorsicht geboten, da ihre Dämpfe Augen und Athmungsorgane in der heftigsten Weise angreifen.

Die hochhalogenirten Derivate der Ketone erinnern an das Chloral durch ihre Neigung zur Bildung krystallisirter Hydrate, wie $CHCl_2\cdot CO\cdot CHCl_2 + 4H_2O$, und die Leichtigkeit, mit welcher sie durch verdünnte Alkalien gespalten werden, z. B. Hexachloraceton $CCl_3\cdot CO\cdot CCl_3$ durch Ammoniak in Chloroform $CHCl_3$ und Trichloracetamid $NH_2\cdot CO\cdot CCl_3$.

Chlorderivate des Acetons. Durch Chlorirung des Acetons[1] im zerstreuten Licht erhält man als Endprodukt Tetrachloraceton, während die Chlorirung im directen Sonnenlicht bis zur Substitution aller Wasserstoffatome durchgeführt werden kann. Monochloraceton[1,2] $CH_2Cl\cdot CO\cdot CH_3$ siedet bei 118—120°, zeigt bei 13° das spec. Gew. 1·158, ist in Wasser leicht löslich und bildet kein Hydrat; es besitzt in der Regel einen äusserst heftigen, zu Thränen reizenden Geruch, der indess dem reinen frisch bereiteten Präparat nicht zukommt und älteren Präparaten durch Waschen mit sehr schwach alkalischem Wasser benommen werden kann; man benutzt es zu-

[1] Cloëz, Ann. ch. [6] **9**, 145 (1886).

[2] Riche, Ann. **112**, 321 (1859). — Linnemann, Ann. **134**, 171 (1865); **138**, 122 (1866). — Glutz, J. pr. [2] **1**, 139 (1870). — C. Bischoff, Ber. **5**, 863 (1872). — Henry, ebenda, 190, 966. — Mulder, ebenda, 1009. — Glutz u. Fischer, J. pr. [2] **4**, 52 (1871). — Tscherniac, Ber. **25**, 2629 (1892). — Fritsch, Ber. **26**, 597 (1893).

weilen für Synthesen, um das Acetonylradical $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2$— einzuführen. — Unsymmetrisches Dichloraceton[1,2,3] $CHCl_2 \cdot CO \cdot CH_3$ entsteht bei der Chlorirung des Acetons, siedet bei 120°, besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·234, ist in Wasser wenig löslich, riecht stark reizend und bildet ein Hydrat mit 3 Mol. Wasser. — Symmetrisches Dichloraceton[1,4,5] $CH_2Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl$ entsteht, wenn man Aceton in Gegenwart von Wasser mit Chlorjod bedandelt und das so erhaltene Dijodaceton mit Chlorsilber erhitzt; es schmilzt bei + 44° und siedet bei 170°. Durch Oxydation von symmetrischem Dichlorhydrin $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ erhält man ein Produkt von der Zusammensetzung des Dichloracetons[1,6], welches den gleichen Schmelzpunkt und Siedepunkt wie das obige symmetrische Dichloraceton zeigt, aber doch nicht in allen Stücken sich mit demselben gleichartig zu verhalten scheint. — Die beiden isomeren Trichloracetone[1,7] $CHCl_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ und $CCl_3 \cdot CO \cdot CH_3$ entstehen bei der Chlorirung des Acetons; $CCl_3 \cdot CO \cdot CH_3$ spaltet mit Alkalien Chloroform ab (vgl. S. 538). — Unsymmetrisches Tetrachloraceton[1,8] $CCl_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ siedet bei 180—182°, zeigt bei 17° das spec. Gew. 1·482, ist mit Wasserdämpfen sehr flüchtig, besitzt furchtbar heftigen Geruch, bildet mit 4 Mol. H_2O ein bei 38—39° schmelzendes Hydrat und liefert mit Ammoniak Chloroform neben Monochloracetamid. — Symmetrisches Tetrachloraceton[1,9] $CHCl_2 \cdot CO \cdot CHCl_2$ wird am besten aus Triamidophenol durch Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhalten, siedet bei 179—181°, besitzt das gleiche specifische Gewicht wie das unsymmetrische Tetrachloraceton; mit 4 Mol. H_2O bildet es ein Hydrat, welches aus warmem Wasser in farblosen Säulen krystallisirt und bei 48—49° schmilzt. — Pentachloraceton[1,5,10] $CCl_3 \cdot CO \cdot CHCl_2$ siedet bei 192°, besitzt bei 14° das spec. Gew. 1·576, löst sich in der zehnfachen Menge Wasser von 0° und scheidet sich bei 50—60° wieder aus der Lösung ab, liefert mit Ammoniak Chloroform und Dichloracetamid. — Hexachloraceton[1] $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl_3$ (Perchloraceton) erstarrt in der Kälte zu grossen weissen Blättern, die bei − 2° schmelzen, siedet bei 202—204°, besitzt bei 12° das spec. Gew. 1·744, bildet mit 1 Mol. Wasser ein Hydrat, spaltet sich beim Erhitzen mit Wasser auf 120° glatt in Chloroform und Trichloressigsäure.

Halogenderivate des Diacetyls. Tetrachlordiacetyl[11] $CHCl_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CHCl_2$ (Bildung s. S. 867—868) krystallisirt aus Aether in intensiv gelben Tafeln, schmilzt bei 83—84°, siedet bei 201—203°, riecht stechend und ist in warmem Wasser löslich.

---

[1] Cloëz, Ann. ch. [6] **9**, 145 (1886).

[2] Glutz u. Fischer, J. pr. [2] **4**, 52 (1871). — Tscherniac, Ber. **25**, 2629 (1892).

[3] Fittig, Ann. **110**, 40 (1858). — Borsche u. Fittig, Ann. **133**, 112 (1864). — Linnemann u. Zotta, Ann. **159**, 247 (1871). — Mulder, Ber. **5**, 1007 (1872). — Theegarten, Ber. **6**, 897 (1873). — Bischoff, Ber. **8**, 1330 (1875). — Grabowsky, ebenda, 1438. — Conrad, Ann. **186**, 235 (1877). — V. Meyer u. Janny, Ber. **15**, 1165 (1882).

[4] Voelcker, Ann. **192**, 93 (1878).

[5] Fritsch, Ber. **26**, 598 (1893).

[6] Erlenbach, Ann. **269**, 18, 46 (1891).

[7] Krämer, Ber. **7**, 257 (1874). — Morawski, J. pr. [2] **12**, 379 (1875). — Bischoff, Ber. **8**, 1336 (1875). — Combes, Ann. ch. [6] **12**, 239 (1887).

[8] Bischoff, Ber. **8**, 1342 (1875).

[9] Levy u. Jedlicka, Ber. **21**, 319 (1888). — Levy u. Churchod, Ann. **252**, 330 (1889). — Levy u. Witte, ebenda, 343. — Hantzsch, Ber. **21**, 2438 (1888). — Zincke u. Kegel, Ber. **22**, 1478 (1889).

[10] Plantamour, Berz. Jb. **26**, 429 (1847). — Städeler, Ann. **111**, 293 (1859).

[11] Levy u. Jedlicka, Ber. **21**, 318 (1888). — Levy u. Witte, Ann. **254**, 83 (1889). — Levy, ebenda, 374.

— Das entsprechende Tetrabromdiacetyl[1] $CHBr_2\cdot CO\cdot CO\cdot CHBr_2$ (Schmelzpunkt 95—96°) kann durch directe Bromirung des Diacetyls erhalten werden.

Halogenderivate des Acetylacetons. Durch erschöpfende Halogenirung[2] des Acetylacetons in der Wärme und im Sonnenlichte erhält man Hexachloracetylaceton $CCl_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CCl_3$ (flüssig, Siedepunkt 190—195° unter 20 mm Druck) und Hexabromacetylaceton $CBr_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CBr_3$ (farblose Nadeln, Schmelzpunkt 107—108°) — Verbindungen, aus welchen Alkali mit grösster Leichtigkeit Trichloraceton bezw. Tribromaceton abspaltet. — Octochloracetylaceton[3] $CCl_3\cdot CO\cdot CCl_2\cdot CO\cdot CCl_3$ (Bildung vgl. S. 868) schmilzt bei 42—43°, siedet unter 30 mm Druck bei 165—168° und liefert mit Ammoniak Trichloracetamid. — Octobromacetylaceton[4] $CBr_3\cdot CO\cdot CBr_2\cdot CO\cdot CBr_3$ (Phlorobromin) schmilzt bei 154—155° und wird beim Erhitzen mit Wasser auf 130—140° in Bromoform, Kohlensäure und Pentabromaceton gespalten.

Vierunddreissigstes Kapitel.

Die einfachen Aldehydalkohole und Ketonalkohole.

Die Gruppe der Aldehydalkohole und Ketonalkohole hat ein besonderes Interesse erlangt, seitdem man erkannt hat, dass Substanzen ihr angehören, welche die Natur im allergrössten Massstab im Pflanzenkörper erzeugt, welche wichtige Bestandtheile unserer täglichen Nahrungsmittel ausmachen. Es sind dies die sogenannten „Kohlenhydrate“, die theils nichts anderes als Aldehydalkohole oder Ketonalkohole sind (Traubenzucker, Fruchtzucker etc.), theils anhydridartige Abkömmlinge derselben (Rohrzucker, Stärke, Cellulose etc.), welche leicht in Aldehyd- bezw. Ketonalkohole übergeführt werden können. Die Molecüle dieser Substanzen bezw. der ihnen zu Grunde liegenden Aldehydalkohole oder Ketonalkohole enthalten stets auf eine Carbonylgruppe eine grössere Zahl von Hydroxylgruppen.

In diesem Kapitel sollen zunächst die einfacheren, nur künstlich gewonnenen Aldehydalkohole und Ketonalkohole besprochen werden, deren Molecüle neben einer Carbonylgruppe nur eine oder zwei Hydroxylgruppen enthalten. Im Anschluss daran bringt das folgende Kapitel die Schilderung der hydroxylreicheren Aldehyd- und Ketonalkohole — der einfachen Zuckerarten oder Monosaccharide.

Aldehydalkohole.

Der einfachste Aldehydalkohol — der **Glykolsäurealdehyd**[5] $CH_2(OH)\cdot CHO$ (Glykolaldehyd) — ist bisher nur in wässriger Lösung bekannt.

---

[1] Keller, Ber. **23**, 35 (1890). [2] Combes, Ann. ch. [6] **12**, 236 (1887).

[3] Zincke u. Kegel, Ber. **23**, 240 (1890).

[4] Benedikt, Monatsh. **6**, 702 (1885). — Zincke u. Kegel, Ber. **23**, 1717 (1890).

[5] Abeljanz, Ann. **164**, 213, 223 (1872). — Pinner, Ber. **5**, 150 (1872). — E. Fischer u. Landsteiner, Ber. **25**, 2549 (1892). — W. Marckwald u. Ellinger, ebenda, 2984.

Man bereitet seine Lösung, vom Acetal ausgehend; entweder bromirt man Acetal, spaltet aus dem Monobromacetal durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure die Aethylgruppen ab (vgl. S. 862) und entbromt den so entstehenden Bromaldehyd durch kaltes Barytwasser:

$$CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2 \longrightarrow CH_2Br \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2 \longrightarrow CH_2Br \cdot CHO \longrightarrow CH_2(OH) \cdot CHO;$$

oder Chloracetal wird durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in Glykolacetal übergeführt, und letzteres durch Kochen mit sehr verdünnten Säuren gespalten:

$$CH_2Cl \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2 \longrightarrow CH_2(OH) \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2 \longrightarrow CH_2(OH) \cdot CHO.$$

Die Gegenwart des sehr leicht veränderlichen, mit Wasserdämpfen übrigens aus verdünnten Lösungen unzersetzt abdestillirenden Glykolaldehyds in den auf passende Weise gereinigten, durch obige Reactionen erhaltenen Lösungen ergiebt sich aus der Entstehung von Glykolsäure durch Oxydation derselben mit Bromwasser. Die Lösung zeigt die folgenden, für Verbindungen, welche die Gruppe

$$—CH(OH)—CO—$$

enthalten, typischen Reactionen:

1. sie reducirt FEHLING'sche Lösung (schon bei Zimmertemperatur),
2. sie färbt sich beim Erwärmen mit Alkalien gelb,
3. sie liefert bei gelindem Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin infolge von Oxydation der zur Carbonylgruppe benachbarten Alkoholgruppe ein „Osazon“ (vgl. S. 850), in diesem Falle dasjenige des Glyoxals:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH—CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5.$$

Lässt man die Lösung bei 0° mit schwacher Natronlauge längere Zeit stehen, so ist der Glykolaldehyd durch Aldolcondensation (vgl. unten):

$$CH_2(OH) \cdot CHO + CH_2(OH) \cdot CHO = CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CHO$$

in eine Tetrose (vgl. S. 891) verwandelt.

Wichtig ist ferner der **β-Oxybutyraldehyd**[1] $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$, welcher von WURTZ entdeckt und **Aldol** genannt worden ist; er entsteht durch Polymerisation des Acetaldehyds (vgl. S. 407):

$$CH_3 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO,$$

und diese Bildung stellt den zuerst bekannt gewordenen Fall einer sehr häufig eintretenden Reaction der Aldehyde dar (Aldolcondensation, vgl. S. 395). Aldol ist, frisch destillirt, leicht flüssig, wird aber bald unter Erwärmung zäh, um bei erneuter Destillation wieder flüssig zu werden; es siedet unter 20 mm bei 90—105°, besitzt bei 0° das

[1] WURTZ, Compt. rend. **74**, 1361 (1872); **76**, 1165 (1873); **83**, 255, 1259 (1876); **92**, 1438 (1881); **97**, 1169, 1525 (1883). — LOBRY DE BRUYN, Bull. **42**, 161 (1884). — MICHAEL u. KOPP, Ber. **16**, 2501 (1883). — ORNDORFF u. NEWBURY, Monatsh. **13**, 517 (1892).

spec. Gew. 1·121. ist mit Wasser und Alkohol mischbar, in Aether löslich, liefert beim Erhitzen auf 135° Crotonaldehyd (vgl. S. 526), durch Oxydation mit Silberoxyd β-Oxybuttersäure (S. 759) und polymerisirt sich leicht.

Ueber den dem Aldol isomeren **α-Oxyisobuturyraldehyd**[1] $(CH_3)_2C(OH)\cdot CHO$ vgl. die Originalliteratur.

Ketonalkohole oder Ketole.

Die Verbindungen, welche zugleich Keton und Alkohol sind, bezeichnet man als **Ketole**[2] und unterscheidet je nach der Stellung des Hydroxyls zum Carbonyl 1.2-Ketole, 1.3-Ketole etc.

A. 1.2-Ketole.

Die 1.2-Ketole — die Verbindungen also, welche benachbart zur Carbonylgruppe eine alkoholische Hydroxylgruppe enthalten, — sind in bemerkenswerther Weise durch ihre leichte Oxydirbarkeit ausgezeichnet und wirken daher — ähnlich den Aldehyden — als kräftige Reductionsmittel. So reduciren sie alkalische Kupferoxydlösungen zu Kupferoxydul, ammoniakalische Silberlösung zu Metall. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin erhält man zuerst zwar die entsprechenden Hydrazone, z. B.:

$$\begin{array}{c} CH_3\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_3\cdot CH\cdot OH \end{array} \quad \text{aus} \quad \begin{array}{c} CH_3\cdot CO \\ | \\ CH_3\cdot CH\cdot OH \end{array};$$

erwärmt man aber mit überschüssigem Phenylhydrazin, so wirkt das Phenylhydrazin als Oxydationsmittel und erzeugt aus der zunächst nicht in Reaction getretenen Carbinolgruppe eine Carbonylgruppe, welche nun wieder mit Phenylhydrazin reagiren kann; demgemäss entsteht das Dihydrazon eines 1.2-Diketons oder 1.2-Ketoaldehyds, ein Osazon (vgl. S. 850), z. B.:

$$\begin{array}{c} CH_3\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_3\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array} \quad \text{aus} \quad \begin{array}{c} CH_3\cdot CO \\ | \\ CH_3\cdot CH\cdot OH \end{array}.$$

1.2-Ketole können aus den Halogenderivaten der Ketone durch Auswechselung des Halogens gegen Hydroxyl oder aus 1.2-Diketonen durch partielle Reduction erhalten werden.

Methylketol[3,4] $CH_3\cdot CO\cdot CH_2(OH)$ (Oxyaceton, Acetylcarbinol, Acetol) — aus Chloraceton gewinnbar, indem man daraus durch Einwirkung von Kalium-

---

[1] Gorbow u. Kessler, Ber. **20c**, 779 (1887).

[2] v. Pechmann, Ber. **22**, 2214 (1889).

[3] „Methylketol" wurde früher ein Homologes des Indols genannt, welches jetzt, nachdem seine Constitution mit Sicherheit festgestellt ist, als α-Methylindol bezeichnet wird (vgl. Bd. II).

[4] Henry u. Bischopinck, Ber. **5**, 966 (1872). — Henry, Compt. rend. **93**, 421 (1881); **95**, 850 (1882). — Emmerling u. Wagner, Ann. **204**, 27 (1880). — Emmerling u. Loges, Ber. **16**, 837 (1883). — Laubmann, Ann. **243**, 248 (1887). — Fittig u.

acetat zunächst den Essigester des Acetylcarbinols $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ darstellt und letzteren dann durch Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat verseift, — ist sehr veränderlich; erst neuerdings ist nach vielen vergeblichen Versuchen die Abscheidung der wasserfreien Substanz aus der wässrigen Lösung geglückt. Es ist ein farbloses Oel, siedet nicht ganz unzersetzt bei 147°, erstarrt in der Kälte, zeigt bei 15° das spec. Gew. 1·079, besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch und süssen aber brennenden Geschmack und ist mit Wasser mischbar.

Dimethylketol[1] $CH_3 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (Acetylmethylcarbinol) — aus Monochlormethyläthylketon $CH_3 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_3$ durch Einwirkung von alkoholischem Aetznatron oder aus Diacetyl durch Reduction mit Zink und Schwefelsäure — siedet bei 141—142°, besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·002 und ist mit Wasser mischbar. Schon beim Destilliren unter Luftzutritt färbt es sich gelb und nimmt den Geruch nach Diacetyl an.

Methyläthylketol[2] $CH_3 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ (Acetyläthylcarbinol) siedet bei 152—153°; spec. Gew. bei 17·5°: 0·972.

Aus den S. 849 erwähnten Verbindungen, welche durch Einwirkung von Natrium auf Butyrylchlorid bezw. Isovalerylchlorid entstehen, erhält man beim Verseifen mit alkoholischem Kali neben Buttersäure bezw. Isovaleriansäure Substanzen, welche höchstwahrscheinlich zur Klasse der 1.2-Ketole gehören und die Constitutionsformeln:

$$\begin{array}{l} C_3H_7-CO \\ \quad\;\; | \\ C_3H_7-CH(OH) \end{array} \quad \text{bezw.} \quad \begin{array}{l} C_4H_9-CO \\ \quad\;\; | \\ C_4H_9-CH(OH) \end{array}$$

besitzen; diese unzersetzt destillirbaren, flüssigen Verbindungen sind **Butyroïn** und **Isovaleroïn**[3] genannt.

Als Abkömmlinge von Oximen der 1.2-Ketole sind ferner die Verbindungen zu erwähnen, welche aus gewissen Alkylenen durch Anlagerung von Stickstofftetroxyd und von Stickstofftrioxyd entstehen, — die **Alkylennitrosate** und **Alkylennitrosite**[4] (vgl. S. 444—445); die Reaction verläuft in folgender Weise:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C \\ \quad\quad | \\ CH_3 \cdot CH \end{array} + N_2O_4 = \begin{array}{l} (CH_3)_2C-O \cdot NO_2 \\ \quad\quad | \\ CH_3 \cdot C{=}N \cdot OH \end{array},$$

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2C \\ \quad\quad | \\ CH_3 \cdot CH \end{array} + N_2O_3 = \begin{array}{l} (CH_3)_2C-O \cdot NO \\ \quad\quad | \\ CH_3 \cdot C{=}N \cdot OH \end{array};$$

die Produkte sind demnach Salpetersäureester bezw. Salpetrigsäureester von Oximen der Ketole. — Das Amylennitrosat (aus Trimethyläthylen, Formel s. in obiger Gleichung) krystallisirt in monosymmetrischen Würfeln oder Nadeln; seine Constitution ergiebt sich aus folgenden Reactionen: durch Einwirkung von Cyankalium entsteht unter Auswechselung der $O \cdot NO_2$-Gruppe ein Cyanid $(CH_3)_2C(CN)-C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$, welches durch Verseifung eine auch aus Dimethylacetessigester $(CH_3)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)-CO \cdot CH_3$ durch Einwirkung von Hydroxylamin erhältliche Säure $(CH_3)_2C(CO_2H)-$

Erlenbach, Ber. **21**, 2138, 2648 (1888). Ann. **269**, 22 (1891). — Combes, Compt. rend. **111**, 422 (1890). — Perkin jun., Journ. Soc. **59**, 786 (1891). — Perkin u. Tingle, Ber. **24c**, 726 (1891).

[1] v. Pechmann u. Dahl, Ber. **22**, 2214 (1889); **23**, 2421 (1890). — Vladesco, Bull. [3] **6**, 811 (1891).

[2] v. Pechmann u. Dahl, Ber. **23**, 2425 (1890).

[3] Klinger u. Schmitz, Ber. **24**, 1271 (1891).

[4] Wallach, Ann. **241**, 288 (1887); **248**, 161 (1888); **262**, 324 (1891).

$C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ liefert. – Ueber eine ähnliche, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Aceton entstehende Verbindung (Isonitrosodiacetonnitrat) vgl. S. 410.

B. 1.3-Ketole.

Acetoisopropylalkohol[1] $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Hydracetylaceton) entsteht durch Aldolcondensation von Acetaldehyd mit Aceton bei Gegenwart alkalischer Agentien, ist eine ketonartig riechende Flüssigkeit, siedet fast unzersetzt bei 176—177°, besitzt bei 15° das spec. Gew. 0·978, ist mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar und liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung das Aethylidenaceton $CH_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$.

Chloralaceton[2] $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ — ein Trichlorderivat der eben angeführten Verbindung — entsteht durch Condensation von Chloral mit Aceton in Gegenwart von Eisessig bei 100°, bildet derbe Krystalle, schmilzt bei 75—76°, löst sich leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser und geht durch Erwärmen mit Sodalösung in Acetakrylsäure $CO_2H\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ (S. 979) über.

Diacetonalkohol[3] $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2$ — aus Diacetonamin und salpetriger Säure, vgl. S. 416 — siedet bei 163·5—164·5°, besitzt bei 25° das spec. Gew. 0·931 und ist mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar.

C. 1.4-Ketole.

Acetopropylalkohol[4] $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2(OH)$ kann aus Acetessigester durch folgende Reactionen gewonnen werden:

$$CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br = NaBr + \underset{\substack{|\\ CH_2\cdot CH_2Br}}{CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5},$$

Bromäthylacetessigester

$$\underset{\substack{|\\ CH_2\cdot CH_2Br}}{CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5} + 2H_2O = \underset{\substack{\\ CH_2\cdot CH_2\cdot OH}}{CH_3\cdot CO\cdot CH_2} + CO_2 + C_2H_5\cdot OH + HBr.$$

Er bildet eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, siedet unter 100 mm Druck bei 144—145°, ist mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig, in Wasser leicht löslich, besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·016 und reducirt weder ammoniakalische Silberlösung noch FEHLING'sche Lösung. Bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt er in Wasser und ein bei 72—75° siedendes, angenehm riechendes Anhydrid, das sich mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wieder zu Acetopropylalkohol vereinigt und wahrscheinlich eine der Formeln:

$$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \text{ (Ringschluss über O) } \quad \text{oder} \quad CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \text{ (Ringschluss über O)}$$

besitzt.

Als Derivate von Dioxymonoketonen, deren beide Hydroxylgruppen zur Carbonylgruppe die 1.4-Stellung inne haben, sind die durch den Atomcomplex:

---

[1] CLAISEN, Ber. **25**, 3164 (1892).

[2] KOENIGS, Ber. **25**, 794 (1892). — KOENIGS u. WAGSTAFFE, Ber. **26**, 554 (1893). — J. WISLICENUS u. KIRCHEISEN, ebenda, 908.

[3] HEINTZ, Ann. **169**, 117 (1873); **178**, 342 (1875).

[4] PERKIN u. FREER, Ber. **19**, 2566 (1886). — COLMAN u. PERKIN, Journ. Soc. **55**, 357 (1889). — LIPP, Ber. **22**, 1196 (1889). — MARSHALL u. PERKIN, Journ. Soc. **59**, 866, 877, 882 (1891). — Vgl. auch PERKIN u. STENHOUSE, Journ. Soc. **61**, 72 (1892).

```
C—C—C—
|     |
C=====O
 \____O
|     |
C—C—C—
```

charakterisirten **Oxetone**[1] anzusehen, welche aus den Lactonen durch die S. 762 angeführten Reactionen entstehen. Von den hypothetischen 4.1.4-Dioxyketonen kann man sie sich durch Anlagerung von 1 Mol. H_2O an die Carbonylgruppe und darauffolgende zweimalige Anhydrisirung gebildet ableiten:

```
C—C—C<              C—C—C<               C—C—C—
|      \OH          |  /OH  \OH          |     |
CO         ———>     C<           ———>    C—————O
|      /OH          |  \OH  /OH           \————O  .
C—C—C<              C—C—C<               |     |
                                         C—C—C—
```

Ihre Constitution ergiebt sich daraus, dass das aus Valerolacton entstehende Dimethyloxeton:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ C\text{———}O \\ \;\;\text{———}O \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3 \end{array}$$

auch erhalten wird, wenn man an symmetrisches Diallylaceton, welches aus Acetondicarbonsäureester (vgl. S. 990):

$$\begin{array}{lcl} CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 & & CH(C_3H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 & & CH_2\cdot C_3H_5 \\ | & & | & & | \\ CO & \longrightarrow & CO & \longrightarrow & CO \\ | & & | & & | \\ CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 & & CH(C_3H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 & & CH_2\cdot C_3H_5 \end{array}$$

gewonnen werden kann, Bromwasserstoff anlagert:

$$\begin{array}{lcl} CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 & & CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3 \\ | & & | \\ CO & + 2HBr = & CO \\ | & & | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2 & & CH_2\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_3 \end{array}$$

und das so entstandene Dibromvaleron mit Wasser kocht. Die Oxetone sind flüssig, mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig, leichter als Wasser und darin wenig löslich, bleiben beim Kochen mit starken Basen unverändert, reduciren ammoniakalische Silberlösung, lösen sich in Natriumbisulfitlösung bei mehrtägigem Stehen und häufigem Schütteln auf, reagiren nicht mit Hydroxylamin und verbinden sich mit Bromwasserstoff leicht zu Dibromketonen, die beim Erwärmen mit Wasser wieder die Oxetone regeneriren (s. oben). — Das einfachste Oxeton $C_7H_{12}O_2$ siedet bei 159·4° und löst sich in 10—15 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. — Dimethyloxeton $C_9H_{16}O_2$ siedet bei 169·5°, besitzt bei 0° das spec. Gew. 0·978 und löst sich in ca. 18 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

D. 1.5-Ketole.

Acetobutylalkohol[2] $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ entsteht durch analoge Reactionen, wie Acetopropylalkohol (S. 874), aus Acetessigester, wenn man statt

---

[1] Fittig, Ber. **17**, 3014 (1884). Ann. **256**, 56, 130, 141 (1889); **267**, 197 (1892). — Volhard, Ann. **267**, 78 (1892). — Fittig u. Ström, ebenda, 186, 197.

[2] Lipp, Ber. **18**, 3280 (1885). — Colman u. Perkin, Journ. Soc. **55**, 352 (1889).

Aethylenbromid Trimethylenbromid verwendet; er stellt ein farbloses Oel dar, siedet in reinem Zustand unzersetzt bei 225—227°, zersetzt sich dagegen in Gegenwart geringfügiger Verunreinigungen bei der Destillation in Wasser und Methyldehydrohexon (Siedepunkt 109°):

```
        CH2
      /     \
    CH       CH2
    ‖         |
CH3·C        CH2
      \     /
         O
```

Fünfunddreissigstes Kapitel.

Allgemeines über Kohlenhydrate. Die einfachen Zuckerarten oder Monosaccharide.

(Triosen und Tetrosen. Pentosen. Hexosen. Heptosen, Octosen, Nonosen).

Eine Gruppe von Substanzen, die zu einander in nahen Beziehungen stehen und für den Haushalt der Natur von der grössten Bedeutung sind, wird seit langer Zeit unter der Bezeichnung „Kohlenhydrate“[1] zusammengefasst, weil sie ihrer empirischen Zusammensetzung nach als Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasser — $C_x + yH_2O$ — angesehen werden können; Formeln, wie $C_6H_{10}O_5 (= 6C + 5H_2O)$, $C_6H_{12}O_6 (= 6C + 6H_2O)$, $C_{12}H_{22}O_{11} (= 12C + 11H_2O)$, mögen als Beispiele dienen. Um die Wichtigkeit dieser Gruppe zu illustriren, sei vorweg erwähnt, dass der Traubenzucker und Fruchtzucker, welche die Süssigkeit der Früchte bedingen und durch ihre Vergährung uns den Alkoholgehalt des Weines liefern, der Rohrzucker — das unentbehrliche Nahrungs- und Genussmittel unserer Zeit, dessen Gewinnung die Aufgabe einer grossartig entwickelten, mit der Landwirthschaft eng verknüpften Industrie bildet, — die von der Pflanze erzeugte und uns als wichtiger Nährstoff dienende Stärke, die Cellulose, welche das Baumaterial der pflanzlichen Zellwände darstellt und in Form von Holz, Papier, Geweben täglich durch unsere Hände geht, ihr angehören.

Die Bezeichnung „Kohlenhydrate“ passt heute streng genommen nicht mehr; denn wir kennen Verbindungen, welche ihrer Natur nach unbedingt zu den eine Unterabtheilung der Kohlenhydrate bildenden Zuckerarten gezählt werden müssen, Wasserstoff und Sauerstoff aber nicht in dem Verhältniss 2 : 1 enthalten, z. B. die Rhamnose $C_6H_{12}O_5$ (vgl. S. 894). Trotz dieser Ausnahmen dürfte man indess kaum aufhören das Wort „Kohlenhydrate“ als Sammelnamen jener Stoffe zu benutzen, da

[1] Eine eingehende monographische Behandlung der Kohlenhydrate aus neuerer Zeit — freilich vor dem Erscheinen der wichtigsten Arbeiten E. Fischer's abgeschlossen — liegt in Tollens' „kurzem Handbuch der Kohlenhydrate“ (Breslau 1888) vor. Auf dieses Werk sei auch in Bezug auf die sehr umfangreiche ältere Originalliteratur verwiesen; im Folgenden sind nur die Citate neueren Datums gegeben.

es sich einmal namentlich in der physiologischen Chemie eingebürgert hat und für die Mehrzahl der hierher gehörigen Verbindungen und gerade für die wichtigsten zutreffend ist.

Ihren sinnlichen Merkmalen nach sind die Substanzen, welche die Gruppe der Kohlenhydrate umfasst, sehr verschiedenartig. Während ihr einerseits die leicht löslichen, süss schmeckenden, in grossen Krystallen erhältlichen „Zuckerarten" angehören, werden ihr andererseits auch Stoffe wie Stärke, Cellulose, Gummi zugerechnet, welche kein Krystallisationsvermögen und keinen charakteristischen Geschmack besitzen und zum Theil in Wasser durchaus unlöslich sind. Allein diese letzteren, nicht zuckerähnlichen Kohlenhydrate stehen doch zu den eigentlichen Zuckerarten in naher Beziehung, denn sie lassen sich leicht in Zuckerarten überführen; der Uebergang erfolgt unter der Einwirkung verdünnter Säuren in der Wärme oder auch gewisser Fermente (vgl. Diastase, S. 173); er besteht in einer Wasseraufnahme und gleichzeitiger Spaltung eines complicirteren Molecüls in mehrere einfachere (hydrolytische Spaltung), z. B.:

$$(C_6H_{10}O_5)x + xH_2O = xC_6H_{12}O_6.$$

Dieser Uebergang legt die Auffassung nahe, jene nicht zuckerähnlichen Kohlenhydrate seien anhydridähnliche Derivate der Zuckerarten — „Polysaccharide", deren Molecül aus mehreren einfachen Zuckermolecülen durch Wasserabspaltung gebildet ist.

Wir können ferner unter den durch ihre äusseren Eigenschaften als Glieder der Zuckergruppe charakterisirten Substanzen eine ähnliche Unterscheidung treffen, wie eben zwischen zuckerähnlichen und nicht zuckerähnlichen Kohlenhydraten; unter ihnen giebt es eine Anzahl von Substanzen, welche — an sich schon mit zuckerähnlichen Eigenschaften begabt — doch noch durch „hydrolytische Spaltung" in einfachere Vertreter der Zuckergruppe zerfallen können, wie z. B. Rohrzucker in Traubenzucker und Fruchtzucker:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6,$$

welche demnach ebenfalls als Anhydride einfacherer Zuckerarten betrachtet werden können. Man kann diese spaltbaren Zuckerarten als „zuckerähnliche **Polysaccharide**" den „**Monosacchariden**" gegenüberstellen — den Zuckerarten, welche durch hydrolytische Spaltung nicht mehr in einfachere Zuckerarten zerlegt werden können.

Die Gruppe der Kohlenhydrate umfasst mithin die einfachen Zuckerarten (Monosaccharide) und die Substanzen, welche durch hydrolytische Spaltung in einfache Zuckerarten übergeführt werden können. Man kann sie in die folgenden Untergruppen eintheilen:

I. Einfache Zuckerarten. Monosaccharide (Traubenzucker, Holzzucker etc.).

II. Spaltbare Zuckerarten oder zuckerähnliche Polysaccharide (Rohrzucker, Raffinose etc.).

III. Nicht zuckerähnliche Polysaccharide (Stärke, Cellulose, Dextrine etc.).

Die einfachen Zuckerarten erscheinen als die Grundlage der ganzen Gruppe; die Molecüle der complicirteren Kohlenhydrate bauen sich aus den Molecülen der Monosaccharide auf, indem sich eine Anzahl der letzteren unter Wasserabspaltung zu einem Complex vereinigt, aus dem durch Wasseraufnahme wieder die einzelnen Glieder abgetrennt werden können.

Welcher Art sind nun diese einzelnen Glieder des molecularen Aufbaus jener Substanzen, wie Stärke und Cellulose, deren die Natur sich in so gewaltigem Massstab bedient, um die Erscheinungen des organischen Lebens hervorzubringen?

Einige äussere Eigenschaften, — Krystallisirbarkeit, Löslichkeit in Wasser, süsser Geschmack — sind jedermann als charakteristische Merkmale des Begriffs „Zucker" geläufig; aber diese Merkmale reichen zur Definition nicht aus; denn es giebt Substanzen, welche zwar diese Eigenschaften vereinigen, aber ihrer chemischen Natur nach zu den Kohlenhydraten nicht gerechnet werden können; andererseits erscheint auch die Existenz von Verbindungen nicht undenkbar, welche durch ihr chemisches Verhalten als Glieder der Zuckergruppe charakterisirt sind, ohne indess jene äusseren Merkmale zu besitzen. Weiter unten (S. 881 ff.) wird das chemische Verhalten der Zuckerarten ausführlicher besprochen werden, und es werden sich dann einige Charakterzüge herausstellen, die für die Zugehörigkeit einer Substanz zur Zuckergruppe wesentlich sind. Hier aber sei zur Präcisirung des Begriffs „Zucker" das allgemeine Ergebniss der Untersuchungen über die Constitution der Zuckerarten vorangestellt:

„Die Monosaccharide sind Aldehydalkohole oder Ketonalkohole mit offener Kohlenstoffkette, deren Molecül eine Carbonylgruppe und mehrere Hydroxylgruppen enthält und zwar eine der Hydroxylgruppen in Nachbarstellung (1.2) zur Carbonylgruppe."

In den Benennungen charakterisirt man die Zuckerarten durch die Endung „ose", welche an einen die Herkunft oder sonstige Beziehungen der einzelnen Substanz andeutenden Stamm gehängt wird (Xylose, Fructose, Lactose etc.); man theilt die Monosaccharide ferner nach der Zahl der in einem Molecül befindlichen Sauerstoffatome in Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen etc. ein:

		$CH_2 \cdot OH$		
CHO	CHO	CO	CHO	etc.
$CH \cdot OH$	$\{CH \cdot OH\}_4$	$\{CH \cdot OH\}_3$	$\{CH \cdot OH\}_6$	
$CH_2 \cdot OH$	CH_3	$CH_2 \cdot OH$	$CH_2 \cdot OH$	
Triose	Pentose	Hexose	Octose	

Die Erkenntniss der chemischen Natur der Zuckerarten gehört der neuesten Zeit an. Wenn auch Formeln, welche der oben angeführten

Definition und den heutigen Anschauungen entsprechen, schon früher[1] mit ziemlicher Bestimmtheit aufgestellt waren, so erhielten die heute geltenden Structurformeln der wichtigsten natürlichen Zuckerarten doch ihre definitive, experimentelle Begründung erst durch KILIANI's bedeutungsvolle Untersuchungen[2] aus den Jahren 1885—1887.

Seitdem reiht sich in dem Gebiete der Zuckerarten in ununterbrochener Folge eine wunderbare Entdeckung an die andere; wir sind in diesen Jahren Zeugen von Erfolgen bei der Bearbeitung dieser Gruppe gewesen, wie sie überraschender wohl noch niemals durch die Methoden und Theorieen der organischen Chemie erzielt sind. Diese mächtige Förderung unserer Kenntnisse auf einem Gebiete, dessen Aufklärung schon lange den Forschern als eines der wichtigsten Probleme vorschwebte und doch kaum nennenswerthe Fortschritte machte, verdanken wir EMIL FISCHER[3]. Ihm gelang es, der experimentellen Schwierigkeiten, welche die Zuckerarten durch ihre leichte Zersetzlichkeit, die dadurch bedingte schwere Trennbarkeit von begleitenden Stoffen und andere Umstände bieten, in so vollkommener Weise Herr zu werden, dass die synthetische Gewinnung von Zuckerarten, die Ueberführung der bekannten Zucker in andere Vertreter derselben Körperklasse und damit die Auffindung zahlreicher neuer Zuckerarten und die Klarlegung ihrer gegenseitigen Beziehungen in rascher Folge als Früchte seiner planvollen Untersuchungen geerntet wurden. Im Jahre 1887 gelang zum ersten Mal die Abscheidung einer einheitlichen, zur Zuckergruppe gehörigen Substanz (Akrose, vgl. S. 902) auf synthetischem Wege, 1890 die Synthese von natürlichen Zuckerarten. So sind auch in diesem Gebiete die Produkte der Lebensthätigkeit der Synthese zugänglich gemacht; und wie in jeder Körperklasse, so wurde auch hier, sobald der erste Schritt gelungen war, der Organismus in gewissem Sinne von der Laboratoriumswerkstatt überflügelt: denn durch mannigfache Variirung in den Bedingungen der künstlichen Processe lernte man eine bedeutend grössere Zahl von Zuckerarten kennen, als solche in der Natur aufgefunden waren.

Unter der stattlichen Schaar der heute bekannten Zuckerarten giebt es eine grosse Zahl von Isomeriefällen, die lediglich auf der Verschiedenheit der räumlichen Atomanordnung beruhen; wir kennen z. B. zur Zeit nicht weniger als 13 verschiedene Zucker, denen sämmtlich die gleiche Structurformel:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$$

---

[1] FITTIG, Ueber die Constitution der sogenannten Kohlenhydrate (Tübingen, 1871). — ZINCKE, Ber. **13**, 641 Anm. (1880). Ann. **216**, 318 ff. (1883).

[2] Ber. **18**, 3066 (1885); **19**, 221, 767, 1128, 1914, 3029 (1886); **20**, 339, 1233 (1887).

[3] Eine zusammenfassende Schilderung der Forschungsergebnisse in der Zuckergruppe bis zum Jahre 1890 vgl. in E. FISCHER's Vortrag „Synthesen in der Zuckergruppe“: Ber. **23**, 2114 (1890).

zukommt. Zu einer klaren Uebersicht des Gebietes gehört mithin nothwendigerweise die Ermittelung der Configuration der einzelnen Zuckerarten: ein Problem, das in den neuesten Untersuchungen E. Fischer's in Angriff genommen und für eine grössere Zahl von Einzelfällen gelöst ist. Für die Anwendung der stereochemischen Theorie lag hier eine Aufgabe vor, deren erfolgreiche Lösung die Nützlichkeit dieser Theorie in besonders schlagender Weise erkennen liess.

Vor zehn Jahren noch ein Wirrsal zahlloser einzelner Beobachtungen, für die uns das einigende Band fehlte, bietet sich uns somit heute die Gruppe der Zuckerarten als ein wohlgeordnetes Gebiet dar, in dem wir ohne Mühe die Gliederung übersehen und die Beziehungen der einzelnen Theile zu einander unschwer erkennen. Es liegt nahe, diese Periode unserer Wissenschaft, welche am Ende des Jahrhunderts über eine der wichtigsten Gruppen natürlicher Stoffe Klarheit verbreitete, in Parallele zu setzen mit der Zeit, als zu Beginn unseres Jahrhunderts Chevreul durch die chemische Erkenntniss der Fette (vgl. S. 588) eine ähnlich folgenreiche Grossthat in derselben Arbeitsrichtung vollbrachte. Gehören doch Fette, Kohlenhydrate und Eiweisskörper als „Baustoffe der pflanzlichen Organe“ und als Nahrungsstoffe des Menschen enge zusammen; wann wird das Dunkel gelichtet werden, das nun noch die dritte der genannten Gruppen einhüllt?

I. Die einfachen Zuckerarten oder Monosaccharide.

Vorkommen und Bildungsweisen. Die Monosaccharide finden sich zum Theil fertig gebildet in der Natur (wie *d*-Glucose, *d*-Fructose). Aus complicirteren natürlichen Kohlenhydraten (wie Rohrzucker, Milchzucker, Stärke, Cellulose, Gummi etc.) können wir sie durch hydrolytische Spaltung (vgl. S. 877) darstellen, aus einfacheren Stoffen durch Synthese aufbauen. Für die Synthese der Monosaccharide bietet die S. 871 erwähnte „Aldolcondensation“ das Mittel, z. B.:

$$\underbrace{CH_2O + CH_2O + CH_2O + CH_2O + CH_2O + CH_2O}_{6\,CH_2O} = CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO,$$

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO + CH_2(OH)\cdot CO\cdot CH_2(OH) = CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2(OH).$$

Für die künstliche Bildung von Zuckerarten aus Verbindungen von gleicher Kohlenstoffzahl ist besonders wichtig die vorsichtige Oxydation der mehrwerthigen Alkohole mit verdünnter Salpetersäure, Brom und Soda und ähnlichen Mitteln (vgl. S. 602), z. B.:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH) + O = H_2O + \begin{cases} CH_2(OH)\cdot CH(OH).CHO \\ CH_2(OH)\cdot CO\cdot CH_2(OH) \end{cases},$$

und die Reduction der Aldonsäuren in Form ihrer Lactone mit Natriumamalgam (vgl. S. 768), z. B.:

$$CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_7\cdot CO_2H + 2H = H_2O + CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_7\cdot CHO.$$

In der Natur finden sich die Monosaccharide nicht nur als solche und in Form der complicirteren Kohlenhydrate, sondern auch in Form von esterartigen Verbindungen mit phenolähnlichen, aldehydartigen Körpern etc. gepaart; man bezeichnet solche Derivate der Zuckerarten als „Glucoside"; sie können durch verdünnte Säuren oder Fermente gespalten werden, z. B.:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Glucose}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Blausäure}}{HCN}.$$

Für manche Monosaccharide, wie Rhamnose (vgl. S. 894), bietet die Abspaltung aus Glucosiden den üblichen Weg der Darstellung.

Die **Structur der Monosaccharide** ist bereits durch die S. 878 gegebene Definition präcisirt; die Gründe für die in dieser Definition ausgesprochene Auffassung werden weiter unten (S. 888 ff.) entwickelt. Es sei hervorgehoben, dass wir bis jetzt nur Zuckerarten mit normaler Kohlenstoffkette kennen. Man unterscheidet die Zuckerarten, welche eine Aldehydgruppe enthalten, als Aldosen von den Ketosen, deren Carbonylgruppe ketonartig gebunden ist. Unter den Ketosen kennt man bislang nur solche, deren Carbonylgruppe das zweite Glied von einem Ende der Kette an gerechnet bildet, wie:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2(OH);$$

ähnliche Verbindungen, deren Carbonylgruppe mehr in der Mitte der Kette befindlich ist, wie etwa:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2(OH),$$

sind nicht bekannt, dürften aber vermuthlich auch zuckerähnliche Eigenschaften besitzen.

Allgemeine Charakteristik der Monosaccharide. Die Monosaccharide sind neutrale, süss schmeckende, farblose und geruchlose Körper. Sie sind zum Theil in reinem Zustand gut krystallisirbar; doch findet ihre Krystallisation häufig sehr langsam statt und wird namentlich durch Beimengungen leicht verzögert oder ganz verhindert. Sie lösen sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, nicht in Aether. In höherer Temperatur zersetzen sie sich zunächst unter Bräunung, später unter starker Verkohlung.

Die Zuckerarten sind sämmtlich optisch activ, so weit sie nicht Verbindungen zweier optisch entgegengesetzten Individuen sind.

Das optische Drehungsvermögen ist eine für die Charakterisirung der einzelnen Zuckerarten sehr wichtige Constante und wird auch vielfach zur Bestimmung des Procentgehaltes von Zuckerlösungen benutzt. Man verwendet zu den Beobachtungen[1] jetzt allgemein homogenes gelbes Natriumlicht, führt sie bei der Normaltemperatur von 20° aus und bezeichnet als „specifische Drehung" die Ablenkung in Kreisgraden, welche durch eine 1 dm lange und in 1 ccm 1 g active Substanz enthaltende Flüssigkeitsschicht bewirkt werden würde: diese Grösse wird durch das Zeichen $[\alpha]_D$

[1] Näheres über ihre Ausführung vgl. in WIEDEMANN-EBERT's physikalischem Praktikum (Braunschweig, 1890) S. 329 ff. — LANDOLT, Das opt. Drehungsvermögen organ. Substanzen (Braunschweig, 1879).

angegeben; hat man an einer Lösung vom spec. Gew. d und dem Gehalt von p Gewichtstheilen activer Substanz in 100 Gewichtsth. Lösung für eine Schicht von l dm Länge die Drehung α beobachtet, so ist

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l.\,p.\,d.}.$$

In vielen Fällen ändert sich die Drehung der Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahls nicht proportional mit der Concentration; es ist daher nöthig, bei Angaben über das specifische Drehungsvermögen die Concentration mitzutheilen, bei welcher die Beobachtungen angestellt wurden. — Häufig beobachtet man, dass die Drehung der Zuckerlösung einen wesentlich anderen Werth zeigt, wenn sie einerseits frisch bereitet ist oder andererseits 24 Stunden gestanden hat bezw. kurze Zeit aufgekocht ist; man bezeichnet die Erscheinung[1], dass das Drehungsvermögen allmählich abnimmt, als „Birotation" oder „Mehrdrehung", die umgekehrte, nicht so häufig beobachtete Erscheinung des Zunehmens als „Halbrotation" oder „Wenigerdrehung" und giebt in solchen Fällen meist die constant bleibenden Werthe (nach längerem Stehen oder nach dem Aufkochen) an. Die Mehr- und Wenigerdrehung wird durch sehr kleine Mengen Ammoniak aufgehoben; löst man daher die Zuckerarten, die diese Erscheinung zeigen, nicht in Wasser, sondern in 0·1 procentigem Ammoniakwasser, so kann man gleich nach der Auflösung die Endwerthe der Polarisation ablesen[2]. Die Erscheinung der Mehr- und Wenigerdrehung ist vielleicht durch die Annahme zu erklären, dass die drehenden Substanzen mit dem Lösungsmittel Verbindungen eingehen, dass bei Anwendung von Wasser also Hydrate entstehen[3].

Die Monosaccharide reduciren sämmtlich aus alkalischer Kupferoxydlösung (FEHLING'sche Lösung, vgl. S. 804—805) Kupferoxydul.

Auch dieses Verhalten dient häufig zu quantitativen Zuckerbestimmungen[4]; man kann hierbei titrimetrisch verfahren, indem man mit einer titrirten Kupferlösung arbeitet; oder man kann die Menge des reducirten Kupferoxyduls gewichtsanalytisch bestimmen, indem man es abfiltrirt, durch einen Wasserstoffstrom zu metallischem Kupfer reducirt und letzteres wägt. Da sich das Reductionsverhältniss mit der Concentration der Lösungen etwas ändert, ist es erforderlich, bestimmte empirisch festgestellte Operationsbedingungen — auch bezüglich der Dauer des Kochens — genau einzuhalten; man arbeitet stets mit höchstens einprocentigen Zuckerlösungen. Neuerdings wird statt der FEHLING'schen Lösung eine Kaliumkupfercarbonatlösung vorgeschlagen[5].

Das Vorhandensein von alkoholischen Hydroxylgruppen in den Molecülen der Zuckerarten erhellt aus der Fähigkeit, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Chlorzink oder Natriumacetat Acetylderivate[6] zu liefern; dieses Verhalten kann auch zur Ermittelung der Anzahl der Hydroxylgruppen dienen.

[1] Vgl. PARKUS u. TOLLENS, Ann. **257**, 160 (1890).

[2] C. SCHULTZE u. TOLLENS, Ann. **271**, 49 (1892).

[3] Vgl. JACOBI, Ann. **272**, 170 (1892).

[4] Näheres über die Ausführung vgl. in FRESENIUS' Anleitung zur quant. chem. Analyse (Braunschweig, 1877—1887) II, S. 586ff.; auch VORTMANN's Anleitung zur chem. Analyse organ. Stoffe (Leipzig u. Wien, 1891), S. 242, 246, 253, 257; VIRCHOW, Nahrungsmittel-Untersuchung (Berlin, 1891), S. 27ff.; TOLLENS, Handbuch, S. 70ff.

[5] OST, Ber. **23**, 1035, 3003 (1890); **24**, 1634 (1891). — SCHMOEGER, Ber. **24**, 3610 (1891).

[6] ERWIG u. KOENIGS, Ber. **22**, 1464, 2207 (1889).

Es beruht ferner auf der Gegenwart von Hydroxylgruppen die Fähigkeit der Zuckerarten, mit Basen — besonders mit den alkalischen Erden (Kalk, Strontian) — zu losen alkoholatartigen Verbindungen (Saccharaten) zusammenzutreten, die durch Kohlensäure wieder zerlegt werden. Von Alkalien werden die Zuckerarten unter Bräunung zersetzt (vgl. Milchsäure, S. 751); bei stärkerer Einwirkung von Kalk erleiden sie ebenfalls complexe Veränderungen (vgl. Saccharin, S. 776—777).

Zahlreiche Reactionen sprechen für die Gegenwart einer Carbonylgruppe im Molecül der Monosaccharide.

Bei der Behandlung mit Natriumamalgam fixiren sie allgemein zwei Wasserstoffatome, um in mehrwerthige Alkohole, wie Arabit, Mannit, Perseït etc. überzugehen (vgl. Kap. 22).

Nascirende Blausäure wird unter Bildung von hydroxylreichen Cyanhydrinen aufgenommen (vgl. S. 741).

Durch die Blausäureaddition wird stets, durch die Wasserstoffaddition nur bei Ketosen ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet; es ist daher bei diesen Reactionen die gleichzeitige Bildung zweier stereoisomerer Verbindungen möglich (vgl. S. 771—773, 901).

Die beiden specifischen Reagentien auf Carbonylgruppen — Hydroxylamin und Phenylhydrazin — erzeugen mit den Zuckerarten Oxime und Hydrazone.

Die Oxime[1] der Zuckerarten — bisher verhältnissmässig wenig untersucht — sind krystallisirbar und spalten beim Erwärmen mit concentrirter Natronlauge Blausäure ab; sie werden in Zukunft für die Erforschung der Zuckergruppe voraussichtlich grössere Bedeutung erlangen, da sie bei der kürzlich entdeckten Methode zum Abbau der Zuckerarten als Zwischenglieder benutzt werden (vgl. S. 887).

Ausserordentlich wichtig sind für die Chemie der Zuckerarten die Verbindungen geworden, welche durch Einwirkung von Phenylhydrazin[2] entstehen. Die Reaction verläuft zunächst, wie bei gewöhnlichen Ketonen und Aldehyden, unter Bildung der entsprechenden Hydrazone, z. B.:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5;$$

diese Hydrazone sind indess in den meisten Fällen in Wasser leicht löslich und daher nicht leicht abzuscheiden[3]. Wenn man aber überschüssiges Phenylhydrazin in verdünnter essigsaurer Lösung bei Wasserbadwärme einige Zeit auf die Zuckerarten wirken lässt, so bleibt die Reaction nicht bei der Bildung der Hydrazone stehen, sondern geht in

[1] V. Meyer u. E. Schulze, Ber. **17**, 1554 (1884). — Rischbieth, Ber. **20**, 2673 (1887). — Reiss, Ber. **22**, 611 (1889). — E. Fischer u. Hirschberger, ebenda, 1155. — Jacobi, Ber. **24**, 696 (1891). — Wohl, Ber. **24**, 993 (1891); **26**, 730 (1893).

[2] E. Fischer, Ber. **17**, 579 (1884); **20**, 821 (1887); **21**, 1806 (1888); **23**, 2117 (1890).

[3] In manchen Fällen erweisen sich die Bromphenylhydrazone (aus *p*-Bromphenylhydrazin) als leicht isolirbar und daher zur Abscheidung und Erkennung geeignet; vgl. E. Fischer, Ber. **24**, 4221 Anm.

derselben Weise weiter, wie dies schon S. 871 und 872 für die einfachsten, die Gruppe:

$$-CH(OH)-CO-$$

enthaltenden Verbindungen besprochen wurde: durch Oxydation der Carbinolgruppe, welche der ursprünglichen Carbonylgruppe benachbart ist, wird eine neue Carbonylgruppe gebildet, die gleich wieder mit Phenylhydrazin reagirt, wodurch ein Osazon entsteht, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C - CH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \quad\ \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5\cdot NH\cdot N \quad N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Diese Auffassung des Processes wird dadurch geboten, dass man aus der zur Ketosegruppe gehörigen Fructose und aus der zur Aldosegruppe gehörigen Glucose:

$$CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_3\cdot CO\cdot CH_2(OH) \quad \text{und} \quad CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_3\cdot CH(OH)\cdot CHO$$

ein und dieselbe Verbindung — Phenylglucosazon (vgl. S. 899, 901) — erhält. Diese Osazone nun — gelbgefärbte, krystallinische Verbindungen — sind in Wasser fast unlöslich, fallen daher selbst aus den verdünntesten Lösungen heraus und sind infolgedessen zur Abscheidung der Zuckerarten aus Lösungen sowie zu ihrem Nachweis besonders geeignet. Da sie sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und optisches Verhalten von einander unterscheiden, können sie auch zweckmässig zur Charakterisirung der einzelnen Zuckerarten benutzt werden.

Die Schmelzpunktbestimmungen der Osazone müssen bezüglich der Schnelligkeit des Erhitzens[1] gleichförmig angestellt werden; man findet den Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen niedriger als bei raschem Erhitzen; die in der Literatur angegebenen Zahlen beziehen sich meist auf schnelles Erhitzen.

Der Hauptwerth dieser Hydrazinverbindungen besteht in der Möglichkeit, mit ihrer Hülfe die Zuckerarten aus Lösungen, in denen sie sich neben anderen organischen oder anorganischen Stoffen befinden, abzuscheiden. Aus einem derartigen Gemenge durch mechanische Operationen — Eindampfen, Extrahiren mit Lösungsmitteln, Krystallisation u. dgl. — die Zuckerarten zu isoliren, ist meist kaum möglich, da sich die Zucker zu leicht zersetzen und in Gegenwart von Beimengungen zu schwer krystallisiren. Die Hydrazinverbindungen sind hier das rettende experimentelle Hülfsmittel gewesen; durch ihre Benutzung ist es E. Fischer gelungen, die Synthese und die wechselseitige Verwandlung der Zuckerarten in erfolgreicher Weise in Angriff zu nehmen. Hierfür mussten aber noch Methoden[2] gefunden werden, um die Hydrazinverbindungen wieder in Zuckerarten zurück zu verwandeln.

Aus den Hydrazonen kann der entsprechende Zucker leicht durch einfache Spaltung mit rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur

[1] Vgl. Beythien u. Tollens, Ann. **255**, 217 (1889).
[2] E. Fischer, Ber. **23**, 2119, 2120—2121 (1890).

wieder erhalten werden[1]; da aber gerade die Hydrazone meist nicht leicht abzuscheiden sind (vgl. S. 883), so ist das Problem, aus den Osazonen Zucker zu regeneriren, weit wichtiger; seine Lösung gelingt durch folgende zwei Methoden, von denen die zweite allgemeinerer Anwendung fähig ist:

1. Die Osazone liefern bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure Osamine[2] — Amidoderivate von Ketonalkoholen (vgl. S. 947) —, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_3\cdot \underset{\underset{C_6H_5\cdot NH\cdot N}{\|}}{C} - \underset{\underset{N\cdot NH\cdot C_6H_5}{\|}}{CH} + H_2O + 4H \\ \quad = \underset{\text{Osamin}}{CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_3\cdot \underset{\underset{O}{|}}{C} - \underset{\underset{NH_2}{|}}{CH_2}} + C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2 + C_6H_5\cdot NH_2; \end{array}$$

der Vorgang ist theilweise eine hydrolytische Spaltung, theilweise ein Reductionsprocess im Sinne der TAFEL'schen allgemeinen Reaction (S. 234—235); die Osamine, die aber nur in wenigen Fällen leicht erhalten werden können, gehen nun durch Behandlung mit salpetriger Säure in Ketosen über (vgl. S. 144):

$$\begin{array}{l} CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_3\cdot CO\cdot CH_2(NH_2) + HNO_2 \\ \quad = CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_3\cdot CO\cdot CH_2(OH) + N_2 + H_2O. \end{array}$$

2. Die Osazone liefern bei der Spaltung durch ganz kurzes, gelindes Erwärmen mit rauchender Salzsäure einerseits salzsaures Phenylhydrazin, andererseits Osone[3] — Hydroxylderivate von Ketoaldehyden —, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_3\cdot \underset{\underset{C_6H_5\cdot NH\cdot N}{\|}}{C} - \underset{\underset{N\cdot NH\cdot C_6H_5}{\|}}{CH} + 2H_2O + 2HCl \\ \quad = 2C_6H_5\cdot NH\cdot NH_2.HCl + \underset{\text{Oson}}{CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_3\cdot CO\cdot CHO}; \end{array}$$

die Osone können in Form von Bleiverbindungen isolirt werden und liefern bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure Ketosen:

$$CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_3\cdot CO\cdot CHO + 2H = CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_3\cdot CO\cdot CH_2(OH).$$

In beiden Fällen also gelangt man vom Osazon zur entsprechenden Ketose. Ist man von einer Aldose ausgegangen, so erhält man durch die Verwandlung in Osazon und darauffolgende Umwandlung des letzteren nicht den ursprünglichen Zucker zurück, sondern einen isomeren Zucker aus der Ketosegruppe:

$$\ldots\, CH(OH)\cdot CHO \longrightarrow \ldots\, \underset{\underset{C_6H_5\cdot NH\cdot N}{\|}}{C} - \underset{\underset{N\cdot NH\cdot C_6H_5}{\|}}{CH} \longrightarrow \ldots\, CO\cdot CH_2(OH).$$

Wir besitzen mithin in diesen Reactionen auch ein Mittel, um Aldosen in Ketosen, z. B. Traubenzucker in Fruchtzucker, zu verwandeln.

[1] E. FISCHER u. TAFEL, Ber. **20**, 2569 (1887). — E. FISCHER u. HIRSCHBERGER, Ber. **21**, 1806 (1888).

[2] E. FISCHER, Ber. **19**, 1920 (1886). — E. FISCHER u. TAFEL, Ber. **20**, 2566 (1887).

[3] E. FISCHER, Ber. **21**, 2631 (1888); **22**, 87 (1889).

Das Verhalten der Zuckerarten bei der Oxydation ist natürlich verschiedenartig bei den Aldosen und Ketosen. Die Aldosen können in Carbonsäuren von gleicher Kohlenstoffzahl übergeführt werden, und zwar liefern sie bei milder Oxydation (mit Chlor- oder Bromwasser, Silberoxyd oder verdünnter Salpetersäure) einbasische Oxysäuren (vgl. S. 767, 776, 778):

$$CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_4\cdot CHO \longrightarrow CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_4\cdot CO_2H,$$

bei kräftigerer Oxydation mit Salpetersäure zweibasische Oxysäuren (vgl. S. 769—770, 818):

$$CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_4\cdot CHO \longrightarrow CO_2H\cdot\{CH(OH)\}_4\cdot CO_2H.$$

Da diese Säuren durch Erhitzen mit Pyridin etc. in stereoisomere Modificationen umgelagert (vgl. S. 772) und durch Reduction wieder in Zucker übergeführt werden können (vgl. S. 768—769), so sind sie für die Verwandlung der Zuckerarten in Stereoisomere von grosser Bedeutung. — Im Gegensatz zu den Aldosen können die Ketosen durch Oxydation nur Oxysäuren von niederer Kohlenstoffzahl liefern.

Von besonderer Wichtigkeit sind die Zersetzungen, welche die Zuckerarten unter der Einwirkung von Mikroorganismen — durch „Gährung" — erleiden. Von Hefepilzen werden gewisse Zuckerarten unter geeigneten Bedingungen rasch zu Alkohol und Kohlensäure vergohren:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2;$$

über die Bedingungen dieser „alkoholischen Gährung", die dabei entstehenden Nebenprodukte und ihre Bedeutung für die Praxis vgl. S. 172ff. Sehr interessante Verschiedenheiten haben sich in Bezug auf die Gährungsfähigkeit der einzelnen Monosaccharide ergeben; die Eigenschaft der raschen Vergährbarkeit ist nur bei Zuckern von der Zusammensetzung $C_3H_6O_3$, $C_6H_{12}O_6$, $C_9H_{18}O_9$ (Triosen, Hexosen, Nonosen) beobachtet, während sie Pentosen, Heptosen, Octosen nicht zukommt. Aber unter den vielen zur Zeit bekannten Hexosen $C_6H_{12}O_6$ sind wiederum durchaus nicht alle rasch vergährbar; während z. B. *d*-Glucose und *d*-Fructose — die in der Natur sehr häufig vorkommenden Hexosen — leicht die Gährung erleiden, vergähren ihre optischen Antipoden — die künstlich gewonnenen Zuckerarten *l*-Glucose und *l*-Fructose — nicht oder nur schwach mit gewöhnlicher Bierhefe; vermuthlich würden auch diese Zuckerarten durch ein passendes Ferment rasch vergohren werden können, aber die uns zur Verfügung stehende Hefe ist eben an jene natürlichen Zuckerarten als Nahrung gewöhnt und vermag sich nicht sogleich einer veränderten Nahrung anzupassen. Die Mikroorganismen wissen offenbar zwischen enantiomorphen Configurationen sehr wohl zu unterscheiden; es geht dies ja auch daraus hervor, dass sie uns zur Abscheidung von optisch activen Modificationen aus racemischen Modificationen dienen können (vgl. S. 809).

Unter dem Einfluss von Spaltpilzen erleiden die Zuckerarten Gährungen anderer Art (vgl. S. 174); hierher gehört die „Milchsäuregährung" (vgl. S. 750) und „Buttersäuregährung" (vgl. S. 326); der

„Bacillus aethaceticus" und der „Pneumococcus (FRIEDLÄNDER)" erzeugt aus Traubenzucker als Hauptgährungsprodukte Aethylalkohol, Essigsäure, Kohlensäure und Wasserstoff[1]. — Durch die sogenannte „schleimige Gährung", infolge welcher Wein und Bier zuweilen zähe werden, wird Traubenzucker in eine gummiartige Substanz unter gleichzeitiger Bildung von Mannit umgewandelt.

Aufbau und Abbau der Zuckerarten. Die Möglichkeit des wechselseitigen Uebergangs zwischen kohlenstoffärmeren und kohlenstoffreicheren Zuckerarten ist für den Ausbau der Zuckergruppe von allergrösster Bedeutung.

Die Reactionen, mit deren Hülfe man innerhalb der Zuckergruppe zu kohlenstoffreicheren Gliedern aufsteigen kann, sind bereits S. 769 besprochen; indem man die Cyanhydrinsynthese und die Reducirbarkeit der Aldonsäuren abwechselnd benutzt, kommt man von Aldopentosen zu Aldehexosen, von Hexosen zu Heptosen etc. Diese Methode ist bereits in vielen Fällen von E. FISCHER angewendet worden (vgl. S. 897—898, 900, 913—914).

Eine Methode, mit deren Hülfe man das umgekehrte Problem lösen, den Abbau der Zuckerarten bewerkstelligen kann, ist erst kürzlich von WOHL[2] aufgefunden und am Beispiel des Traubenzuckers (*d*-Glucose) erprobt worden. Wenn man das Glucosoxim $CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_4\cdot CH:N\cdot OH$ (vgl. S. 883) mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat behandelt, so werden seine fünf alkoholischen Hydroxylgruppen acetylirt, während zugleich aus der Aldoximgruppe durch Wasserabspaltung die Cyangruppe wird (vgl. S. 391); es entsteht so das Pentaacetylgluconsäurenitril $CH_2(O\cdot C_2H_3O)\cdot\{CH(O\cdot C_2H_3O)\}_4\cdot CN$, und dieses Nitril spaltet nun bei der Einwirkung von ammoniakalischer Silberlösung Blausäure ab, um in das Acetylderivat einer Pentose überzugehen; das so gewonnene Acetylderivat kann durch Behandlung mit Ammoniak in eine Acetamidverbindung der Pentose verwandelt werden, aus welcher endlich die Pentose selbst (*d*-Arabinose, vgl. S. 893) durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure abgespalten wird. Die folgende Zusammenstellung, in welcher die intermediäre Einführung von Acetylgruppen vernachlässigt ist, giebt einen Ueberblick über die wichtigsten Phasen der Reaction:

CHO		CH : N·OH		CN		
CH(OH)		CH(OH)		CH(OH)		CHO
CH(OH)	⟶	CH(OH)	⟶	CH(OH)	⟶	CH(OH)
CH(OH)		CH(OH)		CH(OH)		CH(OH) .
CH(OH)		CH(OH)		CH(OH)		CH(OH)
$CH_2(OH)$		$CH_2(OH)$		$CH_2(OH)$		$CH_2(OH)$

[1] PERCY FRANKLAND u. LUMSDEN, Journ. Soc. **61**, 432 (1892).

[2] Ber. **26**, 730 (1893).

Die Gründe für die gegenwärtig üblichen Structurformeln der Zuckerarten. Die S. 883 besprochenen Reactionen — Fixirung von Wasserstoff unter Bildung von Alkoholen, Uebergang in Cyanhydrine durch Anlagerung von Cyanwasserstoff, Bildung von Oximen und Hydrazonen — führen übereinstimmend zu dem Schluss, dass das Molecül der Zuckerarten ein Sauerstoffatom höchstwahrscheinlich in Form der Carbonylgruppe enthält. Ueber die Bindungsart der übrigen Sauerstoffatome kann man schon aus der empirischen Zusammensetzung der Zuckerarten ein Urtheil gewinnen; zieht man z. B. von der Bruttoformel der Hexosen $C_6H_{12}O_6$ die Elemente der Carbonylgruppe CO ab, so bleibt der Rest $C_5H_{12}O_5$ übrig, und dieser Rest ist so wasserstoffreich ($C_5 : H_{12} = C_n : H_{2n+2}$), dass er vollkommen gesättigt sein muss, weder doppelte Bindungen noch auch ringförmige Complexe enthalten kann. Seine fünf Sauerstoffatome können demnach nur entweder in Form von Hydroxylgruppen oder ätherartig beiderseits an zwei verschiedene Kohlenstoffatome (—C—O—C—) gebunden sein; letztere Möglichkeit ist indess ganz ausgeschlossen, da die durch Reduction der Carbonylgruppe aus den Hexosen z. B. entstehenden Verbindungen, wie Mannit, Sorbit, Dulcit, sich als sechswerthige Alkohole erweisen, bei der Reduction mit Jodwasserstoff Hexyljodid liefern und demnach zweifellos eine ununterbrochene Kette von 6C-Atomen enthalten (vgl. S. 606 ff.). Man kann somit — auch unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Hexosen in Pentaacetylderivate übergeführt werden können — den Hexosen die aufgelöste Formel:

$$C_6H_7O(OH)_5$$

geben, in welcher das nicht hydroxylartig gebundene Sauerstoffatom als Carbonylsauerstoff zu denken ist.

Die Kohlenstoffkette besitzt in den natürlichen Zuckerarten **normale** Structur; denn die den Zuckerarten entsprechenden mehrwerthigen Alkohole (vgl. oben) liefern bei der Reduction mit Jodwasserstoff normales secundäres Pentyljodid bezw. Hexyljodid (vgl. S. 606, 608).

Der Ort der Carbonylgruppe innerhalb der Kohlenstoffkette kann ermittelt werden, indem man an den Zucker Cyanwasserstoff anlagert, das Cyanhydrin verseift, die entstandene Oxysäure mit Jodwasserstoff reducirt und die Structur der so gebildeten, dem ursprünglichen Zucker um ein Kohlenstoffatom überlegenen Fettsäure feststellt; dasjenige Kohlenstoffatom, welches nun die Carboxylgruppe trägt, muss vorher mit dem Carbonyl-Sauerstoffatom verbunden gewesen sein; Näheres über diesen KILIANI'schen Constitutionsbeweis, der gleichzeitig auch eine Bestätigung für die normale Structur der Zuckermolecüle beibringt, vgl. S. 784—786.

Nach diesen Feststellungen bleibt nur noch die Beurtheilung der Vertheilung der Hydroxylgruppen übrig. In den natürlichen Zuckerarten ist ihre Anzahl in der Regel ebenso gross als die Anzahl

der nicht carbonylartig mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatome; unter Berücksichtigung des Erfahrungssatzes, dass nur in Ausnahmefällen an einem Kohlenstoffatom mehrere Hydroxylgruppen haften, liegt es demnach am nächsten, jedes Kohlenstoffatom mit einer Hydroxylgruppe verbunden anzunehmen. Nachdem also z. B. für Traubenzucker die Stellung der Carbonylgruppe am Ende der Kette:

$$—C—C—C—C—C—CO—,$$

für Fruchtzucker um ein Glied nach innen verschoben:

$$—C—C—C—C—CO—C$$

durch die eben erwähnten Reactionen ermittelt ist, würden die vollständigen Structurformeln dieser Zuckerarten folgendermassen zu schreiben sein:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot COH,$$
$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2(OH).$$

Man könnte hiergegen freilich einwenden, dass bei der Beladung des Molecüls mit Hydroxylgruppen gerade die Zuckerarten wie das Chloralhydrat (S. 865) einen Ausnahmefall von jener Regel darstellen könnten, würde dann aber in der Deutung der Umwandlungen der Zuckerarten überall Schwierigkeiten begegnen. Erhielte z. B. der Fruchtzucker eine Formel wie etwa:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(OH)_2,$$

so würde ja der durch Wasserstoffaddition daraus hervorgehende Mannit nicht mehr als eigentlicher sechswerthiger Alkohol, sondern als Hydrat eines tetrahydroxylirten Aldehyds:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)_2$$

aufzufassen sein und müsste dementsprechend Aldehydreactionen zeigen. Da derartige Beobachtungen niemals gemacht sind, vielmehr alle Beobachtungen in der Zuckergruppe leicht erklärbar sind, wenn jede Hydroxylgruppe an ein anderes Kohlenstoffatom gebunden angenommen wird, so begegnet diese Annahme über die Vertheilung der Hydroxylgruppen kaum einem Widerspruch[1].

Durch Schlussfolgerungen, wie die eben entwickelten, sind zunächst die Structurformeln der natürlichen Zuckerarten ermittelt worden. Für die künstlich durch Umwandlung der natürlichen Zuckerarten gewonnenen Monosaccharide ergiebt sich die Structur stets aus ihren Bildungsweisen.

Die Structurformeln, zu denen man auf diesem Wege gelangt ist, weisen stets eine grössere Zahl von asymmetrischen Kohlenstoffatomen auf; jedem einzelnen Structurfall kann daher eine Anzahl von stereoisomeren Modificationen entsprechen; thatsächlich sind in der Zuckergruppe selbst und in den ihr nahe verwandten Körperklassen Fälle von Stereoisomerie in solcher Zahl beobachtet, wie in keinem anderen Ge-

[1] Ueber die Möglichkeit einer anderen Auffassung für Galactose, Dulcit und Schleimsäure vgl. Maquenne, Bull. **48**, 722—723 (1887).

biete, und für das Verständniss der ganzen Gruppe ist daher hier die Ermittelung der Configuration besonders nothwendig und werthvoll. Wie man zur Lösung dieses Problems gelangt, wird nach der speciellen Besprechung der Hexosen in einem besonderen Abschnitt (S. 904 ff.) gezeigt werden.

Mit den oben entwickelten Structurformeln der Zuckerarten stehen einige wenige Punkte ihres Verhaltens anscheinend nicht ganz im Einklang. Die hiernach als Aldehydalkohole aufzufassenden Substanzen zeigen nämlich insofern nicht das Verhalten der gewöhnlichen Aldehyde, als sie sich an der Luft nicht oxydiren und mit fuchsinschwefliger Säure keine Röthung liefern[1]; die Pentaacetylderivate der Hexosen, denen man nach jener Auffassung Formeln, wie:

$$CH_2(O\cdot C_2H_3O)\cdot\{CH(O\cdot C_2H_3O)\}_4\cdot CHO,$$

beilegen sollte, sind gegen Phenylhydrazin indifferent. Man kann diese Thatsachen indess kaum als gewichtige Argumente gegen die Carbonylformeln gelten lassen; denn man findet auch in manchen anderen Fällen, dass die —COH-Gruppe von Aldehyden, deren Molecüle mit negativen Bestandtheilen beladen sind, wenig oxydationsfähig ist[2]; auch kann man es nicht als ausgeschlossen betrachten, dass Carbonylgruppen durch die Nachbarschaft von Oxacetylgruppen die Fähigkeit zur Hydrazonbildung verlieren, so lange nicht direct nachgewiesen ist, dass Verbindungen mit der Gruppe:

```
—CH—CO—
 |
 O·CO·CH₃
```

allgemein Hydrazone liefern. In Rücksicht auf jene Thatsachen indess werden von einigen Autoren[3,4] die Aldohexosen als Verbindungen mit alkylenoxydartiger Bindung:

```
CH₂(OH)·CH(OH)·CH·CH(OH)·CH(OH)·CH(OH)
                |                   |
                 ---------O---------
```

formulirt — eine Auffassung, die mit den Umsetzungen der Zuckerarten ebenfalls verträglich ist. Die gebräuchlichere Aldehydformel der Zuckerarten erlaubt indess jedenfalls eine einfachere und übersichtlichere Deutung fast aller ihrer Reactionen. Die beiden Ansichten stehen einander übrigens durchaus nicht unvereinbar gegenüber, da die ihnen entsprechenden Verbindungen durch Wasseraufnahme und Wasserabspaltung:

```
   /OH               /OH
CH/-----|         CH<           CHO
 |      |          |  \OH        |
CH(OH)  |         CH(OH)        CH(OH)
        O
CH(OH)  |  + H₂O = CH(OH)     = CH(OH)  + H₂O
 |      |
CH------          CH(OH)        CH(OH)
 |                 |             |
CH(OH)            CH(OH)        CH(OH)
 |                 |
CH₂(OH)           CH₂(OH)       CH₂(OH)
```

[1] V. Meyer, Ber. **13**, 2343 Anm. (1880).

[2] Vgl. Rayman, Ber. **21**, 2841 (1888).

[3] Erwig u. Koenigs, Ber. **22**, 2210 (1889); **23**, 672 (1890).

[4] Tollens, Handbuch, S. 9—11. — Sorokin, J. pr. [2] **37**, 312 (1888). — Skraup, Monatsh. **10**, 401 (1889). — Wohl, Ber. **23**, 2098 (1890).

leicht in einander übergehen könnten. Man kann daher zur Erklärung der oben berührten Punkte die Oxydformel annehmen und trotzdem für die Darstellung des Gesammtverhaltens der Zuckerarten sich der Aldehydformel bedienen.

A. Triosen und Tetrosen.

Die **Glycerose**[1] $C_3H_6O_3$ — ein Gemenge von Glycerinaldehyd $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$ und Dioxyaceton, $CH_2(OH)\cdot CO\cdot CH_2(OH)$, über dessen Entstehung aus Glycerin durch Oxydationsmittel schon S. 582 berichtet wurde, — ist als ein Syrup erhalten worden, welcher Fehling'sche Lösung stark reducirt und, wenn man ihn mit Wasser verdünnt und mit Bierhefe versetzt, in lebhafte Gährung geräth. Mit Phenylhydrazin liefert sie das Phenylglycerosazon $\begin{array}{c} CH_2(OH)\cdot C—CH \\ \| \quad\quad \| \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N \quad N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$, welches aus Benzol in glänzenden, gelben Blättern krystallisirt und bei 131° schmilzt. Das durch Einwirkung von Bromdampf auf Bleiglycerat erhältliche Glyceroseprāparat liefert, der Cyanhydrinreaction unterworfen, eine grosse Ausbeute an Trioxyisobuttersäure $(OH\cdot CH_2)_2C(OH)\cdot CO_2H$ (vgl. S. 776) und besteht mithin zum grössten Theil aus Dioxyaceton[2].

Erythrose[3] $C_4H_8O_4$ (vgl. S. 604) ist aus Erythrit durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhalten und in Form des bei 166—167° schmelzenden Phenylerythrosazons $C_{16}H_{18}N_4O_2$ isolirt. — Die durch Aldolcondensation des Glykolaldehyds entstehende Tetrose[4] (vgl. S. 871) liefert ein Osazon, das wahrscheinlich mit dem Phenylerythrosazon identisch ist.

B. Pentosen.

In den Pentosen[5] begegnen wir nun Substanzen, die — wenn auch bisher nicht als frei vorkommend in der Natur beobachtet — doch zu natürlichen Produkten, und zwar Vegetabilien, in naher Beziehung stehen und jedenfalls für den Aufbau gewisser Pflanzensubstanzen von grosser Bedeutung sind. Um ihre Charakterisirung, die Erkenntniss ihrer chemischen Natur und ihrer Bedeutung haben sich namentlich Kiliani und Tollens Verdienste erworben. Man gewinnt sie aus complexeren Kohlenhydraten, besonders aus Gummiarten, durch hydrolytische Spaltung (Kochen mit verdünnten Säuren).

---

[1] v. Deen, Jb. **1863**, 501. — Grimaux, Compt. rend. **104**, 1276 (1887). — E. Fischer u. Tafel, Ber. **20**, 1089, 3384 (1887); **21**, 2634 (1888); **22**, 106 (1889). — E. Fischer, Ber. **23**, 2124 (1890).

[2] Vgl. auch Grimaux u. Lefèvre, Compt. rend. **107**, 914 (1888). — Fittig u. Erlenbach, Ann. **269**, 30 (1891).

[3] E. Fischer u. Tafel, Ber. **20**, 1087 (1887).

[4] E. Fischer u. Landsteiner, Ber. **25**, 2553 (1892).

[5] Allgemeines über Pentosen vgl. in den folgenden Abhandlungen: Tollens u. A., Jb. **1887**, 2235. Ann. **243**, 333 Anm. (1887); **249**, 227 (1888); **254**, 329 (1889); **260**, 304 (1890). Ber. **22**, 1046 (1889); **23**, 137, 1751 (1890); **24**, 694, 3575 (1891); **25**, 2912 (1892). — Stone, Ber. **23**, 3791 (1890); **24**, 3019 (1891).

Im Gegensatz zu den Hexosen werden die Pentosen durch Hefe nicht in Gährung versetzt[1]. Während ferner die Hexosen $C_6H_{12}O_6$ beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder Salzsäure unter Bildung von Lävulinsäure zerfallen (vgl. S. 895), liefern Pentosen $C_5H_{10}O_5$ keine Lävulinsäure, wohl aber bei der Destillation mit starken Säuren das mit Wasserdampf leicht flüchtige Furfurol (vgl. Bd. II):

```
CH —— CH
‖      ‖
CH     C·CHO
  \   /
    O
```

in grosser Menge. Da letztere Substanz durch Farbenreactionen leicht zu identificiren ist (vgl. Bd. II), auch quantitativ bestimmt werden kann, so kann man die „Furfurolreaction“ als Kennzeichen für die Abspaltung von Pentosen aus Kohlenhydraten benutzen und aus der gebildeten Furfurolmenge Schlüsse über den Gehalt verschiedener Materialien an pentosebildenden Stoffen („Pentosanen“) ziehen. So hat man nachgewiesen, dass aus Kleie, Bierträbern, Holz, Jute, Heu, Stroh, Loofah, Rübenschnitzeln, Baumwollsamenschalen etc. beim Kochen mit Säuren Pentosen gebildet werden; der Nachweis ist in manchen Fällen durch die Isolirung derselben, in anderen Fällen durch die Furfurolreaction erbracht; es erhellt daraus die Bedeutung der Pentosen namentlich als Baumaterial für die Grundstoffe der pflanzlichen Gewebe.

Beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure geben die Pentosen — und alle Materialien, welche Pentosen abspalten, — eine kirschrothe Reaction.

Die zur Zeit bekannten Pentosen sind sämmtlich Aldosen.

Arabinosen $C_5H_{10}O_5 = CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_3\cdot CHO$. Gewöhnliche Arabinose[2] (Pectinzucker) — als *l*-Arabinose zu bezeichnen, da sie mit der *l*-Glucose und *l*-Mannose correspondirt (vgl. S. 897—899), — wurde 1869 von Scheibler entdeckt und wird am besten durch Kochen von Kirschgummi mit zweiprocentiger Schwefelsäure dargestellt. Sie krystallisirt in hübschen Prismen, schmilzt bei ca. 160°, schmeckt angenehm süss, aber nicht so süss wie Rohrzucker, ist stark rechtsdrehend

---

[1] Ueber Vergährung durch den Bacillus aethaceticus vgl. Percy Frankland u. Mac Gregor, Journ. Soc. **61**, 737 (1892).

[2] Scheibler, Ber. **1**, 60, 108 (1869); **6**, 614 (1873); **17**, 1729 (1884). — Claesson, Ber. **14**, 1270 (1881). — v. Lippmann, Ber. **17**, 2238 (1884). — Bauer, J. pr. [2] **30**, 379 (1884); **34**, 46 (1886); **43**, 112 (1891). Ber. **22c**, 835 (1889). — Conrad u. Guthzeit, Ber. **18**, 2906 (1885). — Kiliani, Ber. **19**, 3029 (1886); **20**, 339, 1233 (1887); **21**, 3006 (1888). — Stone u. Tollens, Ann. **249**, 227, 267 (1888). — Stone, Ber. **23**, 3795 (1890). — Steiger u. E. Schulze, Ber. **23**, 3110 (1890). — Parcus u. Tollens, Ann. **257**, 173 (1890). — Allen u. Tollens, Ann. **260**, 298 (1890). — C. Schulze u. Tollens, Landwirthschaftl. Versuchsstationen **40**, 379 (1892). — Stohmann u. Langbein, J. pr. [2] **45**, 305 (1892). — E. Fischer, Ber. **23**, 2611 (1890); **24**, 4221 Anm. (1891). — Wohl, Ber. **26**, 743 (1893).

($[\alpha]_D$ in 10 proc. Lösung = + 105°), zeigt Mehrdrehung und liefert ein bei 157—158° schmelzendes Osazon $C_{17}H_{20}N_4O_3$, dessen alkoholische Lösung bald nach dem Auflösen rechts dreht, nach eintägigem Stehen aber inactiv ist. Durch Reduction geht sie in den optisch activen Arabit (S. 605—606), durch Oxydation mit Bromwasser in Arabonsäure (S. 776), mit Salpetersäure in optisch active Trioxyglutarsäure (S. 816—817), durch die Cyanhydrinreaction in ein Gemenge von *l*-Gluconsäure und *l*-Mannonsäure (S. 771—772) über. Aus diesen Beziehungen ergiebt sich ihre Structur. Besonders charakteristisch ist das Bromphenylhydrazon der Arabinose. — *d*-Arabinose[1] ist künstlich durch Abbau des Traubenzuckers (*d*-Glucose) mit Hülfe der S. 887 besprochenen Reactionen gewonnen; da der Traubenzucker synthetisch gewinnbar ist (vgl. S. 903), so ist auch die *d*-Arabinose der Synthese zugänglich; unter den Pentosen ist sie einstweilen die einzige synthetisch herstellbare Verbindung; sie ist der *l*-Arabinose optisch entgegengesetzt; in 10proc. wässriger Lösung wurde $[\alpha]_D^{20} = -104 \cdot 1°$ gefunden; der Schmelzpunkt des Osazons wurde bei 159—160° beobachtet. — *i*-Arabinose[1] ist durch Combination der beiden optischen Antipoden hergestellt; ihr Osazon schmilzt bei 163°.

Ribose[2] ist durch Reduction des Ribonsäurelactons (vgl. S. 776) — also mittelbar durch räumliche Umlagerung aus Arabinose:

Arabinose ⟶ Arabonsäure — (Umlagerung durch Erhitzen mit Pyridin vgl. S. 772) ⟶ Ribonsäure ⟶ Ribose

— als farbloser Syrup erhalten worden; mit überschüssigem Phenylhydrazin giebt sie das gleiche Osazon wie die Arabinose, mit *p*-Bromphenylhydrazin ein bei 164—165° schmelzendes Hydrazon; durch Reduction geht sie in Adonit[3] über.

Xylose[4] $C_5H_{10}O_5$ (Holzzucker) — ebenfalls stereoisomer mit Arabinose — ist 1886 von F. Koch entdeckt, wird aus Holzgummi durch Kochen mit verdünnten Säuren erhalten, krystallisirt gut in Prismen, schmilzt je nach den Bedingungen des Erhitzens zwischen 140° und 160°, ist schwach rechtsdrehend ($[\alpha]_D^{20}$ in 10 proc. Lösung =

[1] Wohl, Ber. **26**, 730 (1893).

[2] E. Fischer u. Piloty, Ber. **24**, 4220 (1891). — E. Fischer, Ber. **26**, 638 (1893).

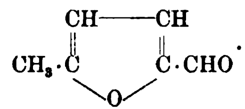
[3] Ein auch in der Natur vorkommender inactiver Pentit, über dessen Auffindung seit Druck des von den Pentiten handelnden Abschnitts (S. 605—606) E. Fischer (Ber. **26**, 633 [1893]) berichtet hat.

[4] F. Koch, Ber. **20c**, 145 (1887). — Tollens u. Wheeler, Ber. **22**, 1046 (1889). Ann. **254**, 304 (1889). — Parcus u. Tollens, Ann. **257**, 175 (1890). — Allen u. Tollens, Ann. **260**, 289 (1890). — Stone, Ber. **23**, 3796 (1890). — E. Fischer u. Stahel, Ber. **23**, 2628 (1890); **24**, 528 (1891). — E. Fischer, Ber. **24**, 1842 (1891). — Bertrand, Bull. [3] **5**, 555, 740 (1891); **7**, 499 (1892). — Stone u. Lotz, Ber. **24**, 1657 (1891). — C. Schultze u. Tollens, Landwirthsch. Versuchsstationen **40**, 379, 381, 382, (1892). Ann. **271**, 40, 60 (1892).

$+ 19^0$), zeigt aber die stärkste, bisher beobachtete Mehrdrehung ($[\alpha]_D$ 5 Minuten nach dem Auflösen $= 75—80^0$). Sie liefert ein bei 160^0 schmelzendes linksdrehendes Osazon, welches von den Arabinosazonen verschieden ist, durch Reduction den optisch inactiven Xylit (S. 605—606), durch Oxydation Xylonsäure (S. 776) bezw. inactive Trioxyglutarsäure (S. 816—817), durch die Cyanhydrinreaction *l*-Gulonsäure (S. 782).

Ueber die Configuration dieser Pentosen vgl. S. 911—912.

Rhamnose[1] $C_6H_{12}O_5 = CH_3 \cdot \{CH(OH)\}_4 \cdot CHO$ — früher irrthümlich $C_6H_{14}O_6$ formulirt, und daher „Isodulcit" genannt — ist jetzt als eine Methylpentose erkannt. Sie entsteht aus verschiedenen Glykosiden (Quercitrin, Xanthorhamnin, Naringin etc.) durch Hydrolyse, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in schönen, glänzenden, stark süss schmeckenden Krystallen, schmilzt wasserfrei bei 93^0, ist in wässriger Lösung schwach rechtsdrehend ($[\alpha]_D^{20}$ in etwa 10proc. Lösung $= + 8 \cdot 4^0$, für wasserhaltige Rhamnose berechnet), in alkoholischer Lösung linksdrehend; wasserhaltige Rhamnose zeigt in wässriger Lösung Wenigerdrehung, während wasserfreie Rhamnose diese Erscheinung nicht zeigt. Rhamnose liefert ein bei 180^0 schmelzendes Osazon $C_{18}H_{22}N_4O_3$, durch Oxydation mit Bromwasser Rhamnonsäure (S. 776), mit Salpetersäure active Trioxyglutarsäure (S. 816—817), durch die Cyanhydrinreaction Rhamnohexonsäure (S. 784), durch Destillation mit Schwefelsäure Methylfurfurol:



Die Structur der Rhamnose ist aus folgenden Erwägungen abgeleitet. Da die durch die Cyanhydrinreaction daraus hervorgehende Rhamnohexonsäure durch Jodwasserstoff in normale Oenanthsäure überführbar ist, so ist Rhamnose eine Aldose von normaler Structur und zwar ihrer empirischen Zusammensetzung zufolge ein vierfach hydroxylirter Aldehyd mit sechs Kohlenstoffatomen; von den fünf Kohlenstoffatomen, die sich an die Aldehydgruppe anreihen:

$$\underset{5}{C}—\underset{4}{C}—\underset{3}{C}—\underset{2}{C}—\underset{1}{C}—CHO$$

muss demnach eines hydroxylfrei sein. Nr. 1 kann nicht hydroxylfrei sein, denn die Rhamnose liefert ein Osazon; da ferner sowohl die Rhamnonsäure wie die Rhamnohexonsäure leicht Lactone liefern, so sind höchstwahrscheinlich die in diesen Säuren zur Carboxylgruppe in γ-Stellung befindlichen C-Atome ebenfalls hydroxylirt. das sind Nr. 3 und Nr. 2. Es bleiben demnach übrig die beiden Formeln:

[1] Hlasiwetz u. Pfaundler, Ann. **127**, 362 (1863). — C. Liebermann u. Hörmann, Ann. **196**, 323 (1878). — C. Liebermann u. Hamburger, Ber. **12**, 1186 (1879). — Foerster, Ber. **15**, 215 (1882). — Will, Ber. **18**, 1316 (1885); **20**, 297, 1186 (1887). — Will u. Peters, Ber. **21**, 1813 (1888); **22**, 1697 (1889). — Herzig, Monatsh. **8**, 217 (1887). — Rayman, Bull. **47**, 668, 760 (1887). Ber. **21**, 2046 (1888). — Rayman u. Kruis, Bull. **48**, 632 (1887). — E. Fischer u. Tafel, Ber. **20**, 1091, 2574 (1887); **21**, 1657, 2173 (1888). — Maquenne, Compt. rend. **109**, 603 (1889). — Jacobi, Ber. **24**, 697 (1891). Ann. **272**, 170 (1892) — Schnelle u. Tollens, Ann. **271**, 62 (1892).

$CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$
$CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$;

von diesen wird die letztere, eine endständige Methylgruppe aufweisende Formel dadurch begründet, dass bei der Oxydation der Rhamnose mit Silberoxyd Essigsäure, mit Salpetersäure Trioxyglutarsäure erhalten wird, ferner durch den Uebergang in Methylfurfurol.

Mit der Rhamnose isomer ist die **Fucose**[1] — ein aus Seetang durch Hydrolyse erhältlicher Zucker; Fucose krystallisirt in mikroskopischen Nadeln, ist sehr stark linksdrehend ($[\alpha]_D^{20}$ in 9—10 procentiger Lösung $= -76^0$), zeigt bedeutende Mehrdrehung und liefert beim Destilliren mit Salzsäure Methylfurfurol; ihr Osazon schmilzt gegen 159°.

C. Hexosen.

Die Gruppe der Hexosen umfasst die wichtigsten und bestgekannten Zuckerarten; die seit langer Zeit bekannten natürlichen Zuckerarten — Traubenzucker, Fruchtzucker, Galactose — gehören ihr an; in neuester Zeit sind ihnen durch die S. 879 erwähnten Untersuchungen zahlreiche „künstliche“ Zuckerarten zugesellt, deren eine — die *d*-Mannose — dann auch als Bestandtheil von Naturprodukten aufgefunden wurde. Bis vor wenigen Jahren noch galten die Hexosen als die einfachsten Zuckerarten und als die Grundlage aller Kohlenhydrate; denn den Kohlenhydraten kamen nach den damaligen Kenntnissen Formeln zu, welche entweder sechs C-Atome oder ein Multiplum von sechs C-Atomen enthielten. Seit man die Arabinose als Pentose erkannt hat (Kiliani 1887) und darauf zahlreiche zur Zuckergruppe gehörige Verbindungen mit 5, 7, 8 etc. Kohlenstoffatomen kennen lernte, hat die Sechszahl der Kohlenstoffatome für die Präcisirung des Begriffs „Kohlenhydrat“ ihre Bedeutung verloren; wenn heute zuweilen noch die Hexosen als eigentliche Zuckerarten unterschieden werden, so ist dies nur durch die Tradition, nicht durch ihre chemische Natur gerechtfertigt. Es sei indess daran erinnert, dass in biologischer Hinsicht dem Dreikohlenstoffcomplex eine Bedeutung zuzukommen scheint, da nur Triosen, Hexosen und Nonosen als gährungsfähig beobachtet wurden (S. 886).

Ueber das Verhalten der Hexosen vgl. die allgemeine Charakteristik der Monosaccharide S. 881 ff.; die dort angegebenen allgemeinen Reactionen sind grösstentheils durch das Studium der Hexosen festgestellt. Ein speciell den Hexosen zukommendes Verhalten ist bei der Zersetzung durch Kochen mit verdünnten Säuren beobachtet; unter gleichzeitiger Bilung von „Huminsubstanz“ und Ameisensäure entsteht Lävulinsäure[2] $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (vgl. S. 973).

[1] Günther u. Tollens, Ber. **23**, 2585 (1890). Ann. **271**, 86 (1892).

[2] v. Grote u. Tollens, Ann. **206**, 226 (1881). — Kent u. Tollens, Ber. **17**, 608 (1884). — Wehmer u. Tollens, Ann. **243**, 314 (1887). — Vgl. hierzu auch Loew: Landwirthsch. Versuchsstationen **41**, 131 (1892).

Die Tabelle Nr. 42 auf S. 897 giebt eine Uebersicht über die zur Zeit bekannten Hexosen; es ist in derselben das optische Drehungsvermögen der betreffenden Zuckerart und der Schmelzpunkt ihres Osazons angegeben, ferner werden die stereoisomeren sechswerthigen Alkohole $CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_4\cdot CH_2(OH)$ (S. 606 ff.), die Pentaoxycapronsäuren $CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_4\cdot CO_2H$ (S. 778 ff.) und Tetraoxyadipinsäuren $CO_2H\cdot\{CH(OH)\}_4\cdot CO_2H$ (S. 817 ff.) genannt, welche durch Reduction oder Oxydation aus jeder einzelnen Hexose erhalten bezw. umgekehrt in die betreffende Hexose übergeführt worden sind. Die Kenntniss dieser Beziehungen ist von grösster Wichtigkeit für das Verständniss der Ueberführung der Zuckerarten in einander und für das Problem der Configurationsbestimmung. Nach Besprechung der einzelnen Hexosen wird letzteres Problem in einem besonderen Abschnitt (S. 904) behandelt werden.

Die Bedeutung der Zeichen *d* und *l* ist schon S. 609 erklärt. Sie sagen über das Drehungsvermögen der einzelnen Substanz nur in einigen Fällen etwas aus, wo sie zur Bezeichnung von Aldohexosen gebraucht werden; in allen anderen Fällen — also in Verbindung mit den Namen von Ketosen, Hexiten, Hexonsäuren, Tetraoxyadipinsäuren, Hydrazonen, Osazonen etc. — dienen sie nur dazu, um die Beziehungen der Substanz zu einer bestimmten Aldohexose hervortreten zu lassen. Auch Aldosen, welche auf künstlichem Wege aus anderen Aldosen entstehen, werden ohne Rücksicht auf ihr eigenes Drehungsvermögen mit diesen Zeichen derart versehen, dass die genetischen Beziehungen hervortreten; so wird z. B. die Octose aus *d*-Mannose, obwohl sie linksdrehend ist, *d*-Mannooctose genannt.

1. Aldosen, welche durch Reduction in Mannite und durch Oxydation in Mannozuckersäuren überführbar sind.

***d*-Mannose**[1] $C_6H_{12}O_6 = CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_4\cdot CHO$ (Seminose) entsteht neben *d*-Fructose durch vorsichtige Oxydation des *d*-Mannits und ist auf diesem Wege zuerst erhalten worden (1887); kurze Zeit darauf fand man, dass sie auch durch Hydrolyse natürlicher Kohlenhydrate — Salepschleim und Reservecellulose (vgl. Hemicellulose, S. 934) — gewonnen werden kann; ein an Reservecellulose reichhaltiges und sehr billiges Material sind die Spähne, welche bei der Fabrikation von Knöpfen aus der Steinnuss abfallen; aus diesen Abfällen kann man durch Erhitzen mit verdünnten Säuren leicht die *d*-Mannose darstellen. *d*-Mannose bildet eine harte, leicht zerreibliche, zerfliessliche Masse, ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol selbst in der Hitze schwer löslich, in Aether unlöslich, dreht nach rechts und gährt leicht mit Bierhefe. Besonders charakteristisch

[1] E. Fischer, Ber. **20**, 831 (1887). — E. Fischer u. Hirschberger, Ber. **21**, 1805 (1888); **22**, 365, 1155, 3218 (1889). — Gans u. Tollens, Ber. **21**, 2150 (1888). Ann. **249**, 251 (1888). — Reiss, Ber. **22**, 609 (1889). — Lindsey u. Tollens, Ann. **267**, 349 (1891). — Jacobi, Ber. **24**, 698 (1891).

Tabelle Nr. 42.

Name der Hexose $C_6H_{12}O_6$	Optisches Drehungsvermögen in 10 proc. wässriger Lösung	Schmelzpunkt des Osazons $C_{18}H_{22}N_4O_4$	Zugehöriger Hexit $C_6H_{14}O_6$	Zugehörige Hexonsäure $C_6H_{12}O_7$	Zugehörige Tetraoxyadipinsäure $C_6H_{10}O_8$
A. Aldosen.					
d-Mannose .	$[\alpha]_D = +14 \cdot 36^0$	205—206°	*d*-Mannit	*d*-Mannonsäure	*d*-Mannozuckersäure
l-Mannose. .	—	gegen 205°	*l*-Mannit	*l*-Mannonsäure	*l*-Mannozuckersäure
i-Mannose. .	0	217—218°	*i*-Mannit (*α*-Akrit)	*i*-Mannonsäure	*i*-Mannozuckersäure
d-Glucose . .	$[\alpha]_D = +52 \cdot 5^0$	204—205°	*d*-Sorbit	*d*-Gluconsäure	*d*-Zuckersäure
l-Glucose . .	$[\alpha]_D = -51 \cdot 4^0$	204—205°	—	*l*-Gluconsäure	*l*-Zuckersäure
i-Glucose . .	0	217—218°	—	*i*-Gluconsäure	*i*-Zuckersäure
d-Gulose . .	—	156°	—	*d*-Gulonsäure	*d*-Zuckersäure
l-Gulose . .	—	156°	*l*-Sorbit	*l*-Gulonsäure	*l*-Zuckersäure
i-Gulose . .	0	157—159°	—	*i*-Gulonsäure	*i*-Zuckersäure
d-Galactose .	$[\alpha]_D = +80 \cdot 3^0$	192—195°	Dulcit	*d*-Galactonsäure	Schleimsäure
l-Galactose .	$([\alpha]_D = -74 \cdot 7^0)$	192—195°	Dulcit	—	Schleimsäure
i-Galactose .	0	gegen 206°	—	*i*-Galactonsäure	Schleimsäure
Talose . . .	—	192—195°	—	Talonsäure	Taloschleimsäure
B. Ketosen.					
d-Fructose .	$[\alpha]_D = -93^0$	204—205°	*d*-Mannit *d*-Sorbit	—	—
l-Fructose .	—	204—205°	—	—	—
i-Fructose (*α*-Akrose)	0	217—219°	*i*-Mannit (*α*-Akrit)	—	—
Sorbinose . .	$[\alpha]_D = -43 \cdot 4^0$	162—164°	Sorbit	—	—

für die *d*-Mannose ist ihr schwer lösliches Phenylhydrazon $C_{12}H_{18}N_2O_5$ (vgl. S. 883); beim Vermischen der kalten wässrigen Mannoselösung mit essigsaurem Phenylhydrazin fällt dasselbe als krystallinischer Niederschlag aus, der aus heissem Wasser in feinen Prismen anschiesst; es schmilzt bei 195—200° unter Zersetzung, erfordert 80—100 Th. kochendes Wasser zur Lösung und fällt beim Erkalten grösstentheils wieder heraus, während die Hydrazone der übrigen Zuckerarten meist leicht löslich sind. Beim Erwärmen der Mannoselösung mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin entsteht das entsprechende Osazon, und dieses ist identisch mit dem aus *d*-Glucose und *d*-Fructose entstehenden *d*-Phenylglucosazon (vgl. S. 899, 901). — *l*-**Mannose**[1] ist aus *l*-Arabinose auf folgendem Wege:

[1] E. Fischer, Ber. **23**, 373 (1890).

l-Arabinose — (Cyanhydrinreaction) ⟶ l-Mannonsäure — (Reduction) ⟶ l-Mannose

erhalten worden (S. 769, 772); sie ist der d-Mannose durchaus ähnlich, aber optisch entgegengesetzt und wesentlich durch das Verhalten gegen Bierhefe unterschieden; wenn überhaupt, so ist sie jedenfalls schwer vergährbar. — **i-Mannose**[1] ist durch Reduction von i-Mannonsäurelacton (S. 779—780) dargestellt; sie vergährt mit Bierhefe partiell, indem die d-Mannose verzehrt wird, die l-Mannose übrig bleibt; ihr Osazon ist identisch mit dem i-Glucosazon und dem α-Akrosazon (vgl. S. 902).

2. Aldosen, welche durch Reduction in Sorbite und durch Oxydation in Zuckersäuren überführbar sind.

d-Glucose[2] ist neben d-Fructose das wichtigste natürliche Monosaccharid; ihres reichlichen Vorkommens in den Weintrauben wegen wird sie gewöhnlich als **Traubenzucker** bezeichnet, mit Rücksicht auf den Sinn ihres Drehungsvermögens wurde sie früher häufig als Dextrose von dem linksdrehenden Fruchtzucker (Lävulose, s. S. 900) unterschieden. d-Glucose findet sich überaus häufig zugleich mit d-Fructose in der Natur, so namentlich in den süssen Früchten, aber auch in Samen, Wurzeln, Blättern, Blüthen etc.; wichtig ist ferner ihr reichliches Auftreten im Harn bei der Zuckerharnruhr (Diabetes). Hydrolytisch entsteht sie aus vielen Glucosiden und Polysacchariden. Zu ihrer Darstellung im Laboratorium benutzt man am zweckmässigsten die Hydrolyse (Inversion, vgl. S. 915—916) des Rohrzuckers, welche gleiche Mengen d-Glucose und d-Fructose entstehen lässt; durch ihr grösseres Krystallisationsvermögen lässt sich die Glucose von der Fructose trennen. Zu ihrer technischen Darstellung (vgl. S. 941) dient die Hydrolyse der Stärke.

Darstellung von Traubenzucker. In 12 Liter Alkohol von 90%, welche mit 480 ccm rauchender Salzsäure versetzt sind und auf 45—50° erwärmt werden, trägt man 4 kg gepulverten Rohrzucker unter Umrühren ein; nach zwei Stunden lässt man erkalten, fügt zur Anregung der Krystallisation etwas wasserfreien Traubenzucker hinzu und lässt einige Tage zur Krystallisation stehen. Der nun abgeschiedene Traubenzucker wird abgesaugt, mit verdünntem Alkohol nachgewaschen und umkrystallisirt, indem man ihn in etwa dem halben Gewicht Wasser im Wasserbade löst, diese Lösung mit dem doppelten Volum 90—95 procentigem Alkohol vermischt, warm filtrirt und nun nach Zusatz eines Traubenzucker-Kryställchens krystalliren lässt.

Die d-Glucose krystallisirt aus Alkohol oder auch aus concentrirter wässriger Lösung bei 30—35° wasserfrei in feinen Nadeln oder harten

[1] E. Fischer, Ber. **23**, 381 (1890).

[2] Vgl. Tollens, Handbuch, S. 32 ff. — Ferner: Erwig u. Koenigs, Ber. **22**, 1464 (1889). — Skraup, Monatsh. **10**, 406 (1889). — Parcus u. Tollens, Ann. **257**, 164 (1890). — E. Fischer, Ber. **20**, 821 (1887); **23**, 804, 1687 (1890). — Wohl, Ber. **23**, 2096 (1890); **26**, 730 (1893). — Meunier, Compt. rend. **111**, 49 (1890). — Jacobi, Ber. **24**, 697 (1891). Ann. **272**, 170 (1892). — Tollens, Ber. **24**, 2000 (1891). — Franchimont, Rec. trav. chim. **11**, 106 (1892). — Pickardt, Ztschr. f. physiol. Chem. **17**, 217 (1892). — Schunck u. Marchlewski, Ber. **26**, 942 (1893).

Krusten vom Schmelzpunkt 146°; bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt sie aus wässriger Lösung mit 1 Mol. Wasser in Täfelchen, die zu Warzen vereinigt sind (vielleicht ist der wasserhaltige Traubenzucker nicht als Krystallwasserverbindung, sondern als siebenwerthiger Alkohol $CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_4\cdot CH(OH)_2$ aufzufassen, vgl. S. 890). Traubenzucker schmeckt weniger süss als Rohrzucker, ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol kaum löslich, ist stark rechtsdrehend und zeigt bedeutende Mehrdrehung; er vergährt mit Bierhefe leicht und vollständig. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid liefert er die Acetochlorhydrose $C_6H_7O\cdot Cl(O\cdot C_2H_3O)_4$, beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Chlorzink oder Natriumacetat zwei isomere Pentaacetylderivate $C_6H_7O(O\cdot CO\cdot CH_3)_5$, von denen eines bei 112°, das andere bei 134° schmilzt. — Durch Einwirkung von Phenylhydrazin kann man je nach den Bedingungen zwei isomere, leicht lösliche Phenylhydrazone von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}N_2O_5$ erhalten[1]. Durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin in der Wärme erhält man das schwer lösliche *d*-Phenylglucosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$ (vgl. Tabelle Nr. 42 auf S. 897), das auch aus *d*-Mannose und *d*-Fructose entsteht, aus verdünntem Alkohol in feinen gelben Nädelchen krystallisirt und linksdrehend ist. Sehr charakteristisch ist ferner das Diphenylhydrazon $C_6H_{12}O_5{:}N\cdot N(C_6H_5)_2$, welches beim Erhitzen des Traubenzuckers mit Diphenylhydrazin in alkoholischer Lösung entsteht, bei 162—163° schmilzt und aus heissem Wasser sehr leicht in farblosen glänzenden Prismen krystallisirt. — Durch Einwirkung von Salzsäure entstehen aus der Glucose verschiedene Polysaccharide („Reversion", vgl. S. 916), darunter die Isomaltose (S. 920).

Mit der *d*-Mannose ist die *d*-Glucose eng verknüpft, da man die beiden Zuckerarten infolge der wechselseitigen Ueberführbarkeit von Mannonsäure und Gluconsäure (vgl. S. 772, 779) in einander umwandeln kann:

d-Mannose → *d*-Mannonsäure → *d*-Gluconsäure → *d*-Glucose,
d-Glucose → *d*-Gluconsäure → *d*-Mannonsäure → *d*-Mannose.

Ueber die Synthese dieser Zuckerarten vgl. S. 903.

***l*-Glucose**[2] ist ebenso wie die *l*-Mannose (vgl. S. 772, 779, 897 bis 898) aus *l*-Arabinose:

l-Arabinose (Cyanhydrin-reaction) → *l*-Gluconsäure → (Reduction) → *l*-Glucose

gewonnen worden, ist an sich und in ihren Hydrazinderivaten der *d*-Glucose zum Verwechseln ähnlich, aber optisch entgegengesetzt, vergährt indessen nicht mit Bierhefe oder jedenfalls nur sehr langsam. — ***i*-Glucose**[3]

[1] Ueber die Deutung dieser eigenthümlichen Thatsache vgl. Skraup, Monatsh. **10**, 408 (1889) u. Hantzsch, Ber. **25**, 1698 Anm. (1892).
[2] E. Fischer, Ber. **23**, 2618 (1890). [3] Ebenda, 2620.

ist als farbloser Syrup erhalten worden, vergährt partiell, indem die *d*-Glucose verschwindet, die *l*-Glucose übrig bleibt, und liefert ein Diphenylhydrazon, das feine glänzende Blättchen bildet und schon bei 132—133° schmilzt.

Gulosen[1] sind künstlich gewonnene Zuckerarten genannt worden, welche zu den Glucosen stereochemisch in derartiger Beziehung stehen, dass zwar die Anordnung der Wasserstoffatome und Hydroxylgruppen um die vier mittleren Kohlenstoffatome:

$$-\underset{1}{CH(OH)}\cdot\underset{2}{CH(OH)}\cdot\underset{3}{CH(OH)}\cdot\underset{4}{CH(OH)}-$$

dieselbe bleibt, die endständigen Gruppen aber — Aldehydgruppe und primäre Alkoholgruppe — gegen einander vertauscht sind (vgl. S. 780 ff.):

$$COH\cdot\underset{1}{CH(OH)}\cdot\underset{2}{CH(OH)}\cdot\underset{3}{CH(OH)}\cdot\underset{4}{CH(OH)}\cdot CH_2(OH) : \text{Glucose}$$

$$CH_2(OH)\cdot\underset{1}{CH(OH)}\cdot\underset{2}{CH(OH)}\cdot\underset{3}{CH(OH)}\cdot\underset{4}{CH(OH)}\cdot CHO : \text{Gulose.}$$

Man gelangt zur ***d*-Gulose** von der *d*-Glucose auf folgendem Wege (vgl. S. 781):

d-Glucose ⟶ *d*-Gluconsäure ⟶ *d*-Zuckersäure ⟶ *d*-Glucuronsäure ⟶ *d*-Gulonsäure ⟶ *d*-Gulose;

sie ist als farbloser Syrup erhalten und als nicht oder jedenfalls nur sehr schwer vergährbar befunden worden. Leichter erhältlich ist die ***l*-Gulose**, die aus der Xylose durch Vermittelung der Xylosecarbonsäure (*l*-Gulonsäure, S. 782) entsteht:

Xylose ⟶ (Cyanhydrin-reaction) ⟶ *l*-Gulonsäure ⟶ (Reduction) ⟶ *l*-Gulose.

Sie schmeckt süss, dreht ganz schwach nach rechts und ist nicht gährfähig. Ihr Phenylhydrazon $C_6H_{12}O_5 : N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bildet feine weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 143°, ihr Osazon ist im Gegensatz zu anderen Hexosazonen in heissem Wasser merklich löslich, auch in Alkohol viel löslicher, als Phenylglucosazon. Viel weniger löslich ist das Osazon der ***i*-Gulose.**

3. Ketosen, welche durch Reduction Mannite und Sorbite liefern.

***d*-Fructose**[2] **(Fruchtzucker, Lävulose)** ist schon als die den Traubenzucker in den meisten süssen Früchten begleitende Zuckerart

[1] E. Fischer u. Piloty, Ber. **24**, 526 (1891). — E. Fischer u. Stahel, ebenda, 532. — E. Fischer u. Curtiss, Ber. **25**, 1029 (1892).

[2] Tollens, Handbuch S. 83 ff. — Ferner: Hönig u. Schubert, Monatsh. **8**, 553 (1887). — Seliwanoff, Ber. **20**, 181 (1887). — Herzfeld, Ann. **244**, 274 (1887). — Winter, ebenda, 295. — Hönig u. Jesser, Monatsh. **9**, 562 (1888). — Jungfleisch u. Grimbert, Compt. rend. **107**, 390 (1888). — Parcus u. Tollens, Ann. **257**, 165 (1890). — Erwig u. Königs, Ber. **23**, 672 (1890). — E. Fischer, Ber. **22**, 94 (1889); **23**, 3684 (1890). — Wohl, Ber. **23**, 2092, 2107 (1890). — Gayon u. Dubourg, Compt. rend. **110**, 865 (1890). — Ost, Ber. **24**, 1636 (1891). — Tollens, ebenda, 2000.

hervorgehoben worden (S. 898). Ein Gemisch gleicher Mengen von Traubenzucker und Fruchtzucker ist der sogenannte Invertzucker, welcher durch Hydrolyse des Rohrzuckers entsteht; ein natürlicher Invertzucker liegt im normalen Honig vor, der neben etwa 80% Invertzucker und 16—18% Wasser geringe Mengen von Wachs, Eiweissstoffen etc. enthält. Während die Abscheidung des Traubenzuckers aus dem Invertzucker verhältnissmässig leicht gelingt (vgl. S. 898), ist die Isolirung des schwer krystallisirbaren Fruchtzuckers aus Invertzucker eine recht mühsame Arbeit. Man wendet daher heute zur Darstellung des Fruchtzuckers stets einen hydrolytischen Process an, der lediglich *d*-Fructose entstehen lässt: durch Erwärmen von Inulin (S. 927—928) mit schwach säurehaltigem Wasser kann man bequem reinen Fruchtzucker gewinnen. Erinnert sei ferner daran, dass Fruchtzucker neben *d*-Mannose sich durch Oxydation von *d*-Mannit bildet (S. 607, 896); er entsteht auch bei der Oxydation des *d*-Sorbits; über seine synthetische Gewinnung s. S. 902—903.

Fruchtzucker schiesst aus alkoholischer Lösung in harten, wenig hygroskopischen, wasserfreien Krystallen des rhombischen Systems an; aus concentrirter wässriger Lösung scheiden sich wasserhaltige Nadeln von der Zusammensetzung $2C_6H_{12}O_6 + H_2O$ ab. Fruchtzucker dreht stark nach links, stärker als Traubenzucker nach rechts; daher ist Invertzucker schwach linksdrehend; Fruchtzucker zeigt nur schwache Mehrdrehung, sein Drehungsvermögen ist indess sehr mit der Temperatur veränderlich. Er vergährt leicht und vollständig mit Bierhefe, durch manche Hefesorten langsamer, durch andere schneller als Traubenzucker. — Mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Chlorzink behandelt, liefert er Pentaacetylfructose $C_6H_7O(O{\cdot}CO{\cdot}CH_3)_5$ — ein zähes Harz, dessen Chloroformlösung schwach rechtsdrehend ist. — Mit überschüssigem Phenylhydrazin behandelt, geht er in dasselbe *d*-Phenylglucosazon über, das aus *d*-Mannose und *d*-Glucose entsteht (S. 899); da die *d*-Fructose aus diesem Osazon mittelst der S. 885 besprochenen Reactionen regenerirt werden kann, so kann man *d*-Mannose und *d*-Glucose durch Vermittelung des Osazons in *d*-Fructose überführen. — Durch Einwirkung geringer Säuremengen in concentrirter wässriger Lösung wird Fruchtzucker in dextrinartige Produkte verwandelt; durch Reduktion mit Natriumamalgam liefert er *d*-Mannit und *d*-Sorbit neben einander, und, wie es scheint, in annähernd gleicher Menge; durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in Gegenwart von Barythydrat wird er in Glykolsäure und Trioxybuttersäure (S. 775—776) gespalten.

***i*-Fructose**[1] — die inactive Modification des Fruchtzuckers — ist eine Substanz von besonderem historischen Interesse: sie ist diejenige

[1] E. Fischer u. Tafel, Ber. **20**, 1092, 2566, 3386 (1887); **22**, 97 (1889). — E. Fischer, Ber. **21**, 988 (1888); **23**, 386 (1890). — E. Fischer u. Passmore, Ber. **22**, 359 (1889). — O. Loew, Ber. **22**, 470, 478 (1889).

Zuckerart, welche zuerst aus synthetisch herstellbaren Ausgangsmaterialien in einheitlichem Zustand abgeschieden ist, und bildet auf dem Weg, der zur Synthese der natürlichen Zuckerarten geführt hat, das erste zur Hexosegruppe gehörige Zwischenglied. Drei Wege haben zur directen Synthese von Zuckerarten gedient:

1. Polymerisation des Formaldehyds durch Basen (Loew, vgl. Rohformose, S. 401).

2. Addition von Brom an Akroleïn (vgl. S. 523) und Zersetzung des entstandenen Akroleïndibromids mit Barytwasser (E. Fischer u. Tafel), wobei zunächst Uebergang des Akroleïndibromids $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHO$ in Glycerinaldehyd und dann Aldolcondensation des letzteren (vielleicht auch mit durch Umlagerung daraus gebildetem Dioxyaceton) anzunehmen ist (vgl. S. 880).

3. Einwirkung von schwachem Alkali auf die durch Oxydation von Glycerin erhältliche Glycerose (S. 891), wobei Aldolcondensation der beiden Glycerosecomponenten — Glycerinaldehyd und Dioxyaceton — eintritt (E. Fischer u. Tafel).

Aus den durch diese Reactionen gebildeten Gemischen kann man die künstlichen Zuckerarten in Form ihrer Osazone abscheiden; man erhält in allen Fällen ein Gemenge von mehreren Osazonen, aus dem sich ein Osazon von den Eigenschaften des *i*-Phenylglucosazons isoliren lässt; letzteres unterscheidet sich von dem *d*-Phenylglucosazon durch seinen etwas höheren Schmelzpunkt (vgl. Tabelle Nr. 42 auf S. 897), die optische Inactivität und die geringere Löslichkeit in Alkohol; es geht durch die S. 885 besprochenen Reactionen in die zugehörige Ketose über, und diese ist eben die inactive Form der Fructose. Sie zeigt alle Eigenschaften des natürlichen Fruchtzuckers, abgesehen von der optischen Activität; durch Reduction ist daraus die inactive Form des Mannits (S. 609) erhalten worden. Da diese synthetisch gewonnenen Glieder der Zuckergruppe in reinem Zustand zuerst aus dem Akroleïn dargestellt wurden, so hat man sie Akrosazon, Akrose und Akrit genannt und unterscheidet sie von gleichzeitig gebildeten isomeren Produkten als α-Phenylakrosazon, **α-Akrose** und α-Akrit.

Ob in dem ursprünglichen, direct durch die obigen Synthesen erhaltenen Gemisch schon α-Akrose enthalten ist, kann nicht mit Sicherheit behauptet werden; denn das Akrosazon kann ja auch aus einer Aldohexose entstanden sein. Einige Beobachtungen an den ursprünglichen Reactionsgemischen machen es indess wahrscheinlich, dass wirklich die Akrose schon darin präformirt ist; ihre Bildung lässt sich leicht durch Condensation von Glycerinaldehyd mit Dioxyaceton verstehen:

$$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CHO + CH_2(OH) \cdot CO \cdot CH_2(OH)$$
$$= CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_2(OH).$$

Die durch Condensation von Formaldehyd mit Kalkmilch bei gewöhnlicher Temperatur entstehende Rohformose besteht indess jedenfalls nur zum geringen Theil aus *i*-Akrose, zum grössten Theil dagegen aus einem anderen Zucker (Formose), der noch nicht in reinem Zustand daraus abgeschieden ist und ein gegen 144° schmelzendes Osazon liefert.

Die *i*-Fructose oder *α*-Akrose geräth mit Bierhefe in lebhafte Gährung, vergährt aber nur partiell, indem die *d*-Fructose verzehrt wird, die *l*-**Fructose**[1] dagegen übrig bleibt; da die Hefe durch ihre Herkunft an den gewöhnlichen Fruchtzucker als Nahrung gewöhnt ist, so ist dies Resultat nicht überraschend (vgl. S. 886).

Die *i*-Fructose kann nun durch eine Reihe meist schon besprochener Reactionen in die natürlichen Zuckerarten *d*-Mannose, *d*-Glucose und *d*-Fructose verwandelt werden, welche damit ebenfalls der Synthese zugänglich gemacht sind. Zu diesem Ziele führt der folgende Weg.

i-Fructose liefert durch Reduction den *i*-Mannit (S. 609), welcher durch Oxydation in *i*-Mannose (S. 898) und *i*-Mannonsäure (S. 779—780) übergeht:

i-Fructose ⟶ *i*-Mannit ⟶ *i*-Mannose ⟶ *i*-Mannonsäure.

Die *i*-Mannonsäure kann in *d*- und *l*-Mannonsäure gespalten werden, und die *d*-Mannonsäure (S. 778—779) liefert nun einerseits durch Reduction *d*-Mannose, andererseits durch Umlagerung beim Erhitzen mit Chinolin die in *d*-Glucose überführbare *d*-Gluconsäure:

i-Mannonsäure ⟶ *d*-Mannonsäure ↗ *d*-Gluconsäure ⟶ *d*-Glucose
↘ *d*-Mannose;

endlich können *d*-Mannose und *d*-Glucose mit Hülfe des *d*-Phenylglucosazons in *d*-Fructose verwandelt werden (vgl. S. 885):

d-Glucose ↘
d-Mannose ↗ *d*-Phenylglucosazon ⟶ *d*-Phenylglucoson ⟶ *d*-Fructose.

Das Problem der Synthese der wichtigsten natürlichen Zuckerarten ist mithin durch diese Reactionen gelöst.

Sorbinose[2] $C_6H_{12}O_6$ (Sorbin; vgl. auch S. 912) ist ein Zucker, der aus Vogelbeersaft unter gewissen Bedingungen isolirt werden kann, in dem Saft indess nicht präformirt vorhanden ist, sondern erst bei längerem Stehenlassen desselben durch einen Oxydationsprocess aus Sorbit zu entstehen scheint; er bildet farblose rhombische Krystalle, ist linksdrehend, liefert durch Oxydation mit Salpetersäure Trioxyglutarsäure (S. 817), durch Reduction mit Natriumamalgam Sorbit und besitzt daher höchstwahrscheinlich gleich den Fructosen die Structurformel:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2(OH).$$

4. Aldosen, welche durch Reduction Dulcit, durch Oxydation Schleimsäure oder Taloschleimsäure liefern.

d-**Galactose**[3] $C_6H_{12}O_6$ entsteht neben *d*-Glucose durch Hydrolyse

[1] E. Fischer, Ber. **23**, 389 (1890).

[2] Tollens, Handbuch S. 99. — Ferner: E. Fischer, Ber. **20**, 827 (1887). — Kiliani u. Scheibler, Ber. **21**, 3276 (1888). — Stone u. Tollens, Ann. **249**, 265 (1888). — Vincent u. Delachanal, Compt. rend. **111**, 51 (1890). — Freund, Monatsh. **11**, 560 (1890).

[3] Tollens, Handbuch S. 97. — Ferner: v. Lippmann, Ber. **20**, 1003 (1887). — E. Fischer, ebenda, 826. — Tollens u. Stone, Ber. **21**, 1572 (1888). Ann. **249**, 257

des Milchzuckers, ferner wird sie durch Hydrolyse mancher anderer Kohlenhydrate, z. B. gewisser Gummisorten, auch durch Spaltung des aus Gebirnsubstanz erhältlichen Cerebrins gebildet. Sie krystallisirt in mikroskopischen Sechsecken, schmilzt bei 168°, ist stark rechtsdrehend, zeigt Mehrdrehung, vergährt langsamer als *d*-Glucose, aber annähernd ebenso vollständig. Ihr Pentaacetylderivat $C_6H_7O(O \cdot CO \cdot CH_3)_5$ bildet glänzende rhombische Krystalle und schmilzt bei 142°; ihr Phenylhydrazon $C_6H_7(OH)_5 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ schmilzt bei 158—160° und ist linksdrehend. — ***i*-Galactose**[1] ist durch Reduction der *i*-Galactonsäure (vgl. S. 783—784), also aus *d*-Galactose durch folgende Zwischenstufen:

d-Galactose ⟶ Schleimsäure ⟶ *i*-Galactonsäure ⟶ *i*-Galactose

gewonnen; sie bildet harte farblose Krystallkrusten und schmilzt bei 140—142°. Lässt man sie vergähren, so wird die *d*-Galactose verzehrt, und man erhält die ***l*-Galactose**[2], welche der *d*-Galactose zum Verwechseln ähnlich ist.

Talose[3] ist durch Reduction der Talonsäure (S. 784), also aus *d*-Galactose durch die Zwischenstufen:

d-Galactose ⟶ *d*-Galactonsäure ⟶ Talonsäure ⟶ Talose

gewonnen und liefert dasselbe Osazon wie die *d*-Galactose.

Als eine Methylhexose ist ferner zu erwähnen die **Rhamnohexose**[4] $C_7H_{14}O_6 = CH_3 \cdot \{CH(OH)\}_5 \cdot CHO$, welche aus der Rhamnose (S. 894) synthetisch durch die Cyanhydrinreaction:

$CH_3 \cdot \{CH(OH)\}_4 \cdot CHO \longrightarrow CH_3 \cdot \{CH(OH)\}_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H \longrightarrow CH_3 \cdot \{CH(OH)\}_5 \cdot CHO$

dargestellt ist, gut krystallisirt, bei 180—181° schmilzt, linksdrehend ist ($[\alpha]_D$ in 10 proc. wässriger Lösung $= -61 \cdot 4°$) und ziemlich starke Mehrdrehung zeigt.

Die Configuration[5] der Pentosen und Hexosen, sowie der zu ihnen in naher Beziehung stehenden Verbindungen aus anderen Klassen.

Um auf Grund der stereochemischen Theorie Raumformeln für die zahlreichen stereoisomeren Zuckerarten und die mit ihnen nahe verwandten mehrwerthigen Alkohole und Säuren zu ermitteln, muss man zuvörderst sich die Zahl und Art der Configurationsmöglichkeiten klar machen, welche von der Theorie für die einzelnen Fälle zur Wahl gestellt werden.

(1888). — ERWIG u. KOENIGS, Ber. **22**, 2207 (1889). — PARCUS u. TOLLENS, Ann. **257**, 168 (1890). — THIERFELDER, Ztschr. f. physiol. Chem. **14**, 209 (1890). — JACOBI, Ber. **24**, 698 (1891). Ann. **272**, 170 (1892). — BROWN u. MORRIS, Journ. Soc. **57**, 57 (1890). Ber. **24c**, 723 (1891).

[1] E. FISCHER u. HERTZ, Ber. **25**, 1255 (1892). [2] Ebenda, 1259.

[3] E. FISCHER, Ber. **24**, 3625 (1891).

[4] E. FISCHER u. PILOTY, Ber. **23**, 3104 (1890).

[5] Vgl. E. FISCHER, Ber. **24**, 1836, 2683 (1891).

Es soll dies im Folgenden zunächst für die Pentosen und die ihnen entsprechenden Pentonsäuren geschehen; da die Verbindungen beider Klassen je drei ungleichartig asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten:

$$CH_2(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)\cdot COH$$

$$CH_2(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)\cdot CO_2H,$$

so sind die einzelnen Möglichkeiten in beiden Klassen einander natürlich durchaus entsprechend.

Man construire sich am Modell (vgl. S. 666—667 Anm.) das Molecül:

$$CH_2(OH){-}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2{-}CHO \text{ (bezw. } CO_2H),$$

indem man drei Kohlenstoffmodelle zu einer Kette zusammensetzt und die daran gebundenen Atome bezw. Radicale durch verschiedenfarbige Kugeln — etwa H durch weiss, $CH_2(OH)$ durch grün, COH (bezw. CO_2H) durch blau — markirt; durch Drehung der einzelnen Kohlenstoffmodelle um die sie verbindende Axe richte man darauf die Combination derart, dass in die durch die Centren der drei Kohlenstoffatome zu legende Ebene auch die Centren der grünen und blauen Kugel fallen, und ein dieser Ebene entsprechender Schnitt durch das Modell den Anblick:

$$\begin{array}{lll} & C & \searrow COH \text{ (bezw. } CO_2H) \\ C \diagup & & \\ C \diagdown & & \\ & C & \nearrow CH_2\cdot OH \end{array}$$

zeigt; stellt man jetzt diese Ebene senkrecht zur Fläche des Papiers und projicirt sie auf die letztere in Gestalt eines verticalen Striches, so bleiben zu beiden Seiten je drei Wasserstoffatome, und man erhält, indem man sich nun die Kohlenstoffatome in einer geraden Linie angeordnet denkt, die folgende Projectionsformel:

$$\begin{array}{ccc} & COH \text{ (bezw. } CO_2H) & \\ & | & \\ H{-} & | & {-}H \\ H{-} & | & {-}H \\ H{-} & | & {-}H \\ & | & \\ & CH_2(OH) & \end{array};$$

in derselben sind an den drei Kreuzungspunkten die drei mittleren Kohlenstoffatome zu ergänzen, deren Symbole der Uebersichtlichkeit wegen fortgelassen werden mögen.

Ausgehend von dem derart gerichteten Modell oder von dieser Projectionsformel, kann man nun leicht die verschiedenen Isomeriefälle construiren, welche sich ergeben, wenn an jedem der mittleren Kohlenstoffatome ein Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist; sie sind in der Horizontalcolumne A der beigehefteten Tabelle Nr. 43 zusammengestellt und mit den darüberstehenden römischen Ziffern bezeichnet.

Die Configurationen, die zu einander sich wie Gegenstand und Spiegelbild verhalten, sind mit der gleichen Ziffer versehen und durch die Vorzeichen + und — unterschieden. Es soll dadurch nur angedeutet werden, dass sie einander optisch entgegengesetzt sind, aber nicht etwa, dass gerade die mit + bezeichnete Configuration rechtsdrehend, die mit — bezeichnete linksdrehend wirkt. Es giebt in diesem Falle, wie die Ueberlegung zeigt, 8 verschiedene Configurationen, unter denen sich 4 Paare von je 2 enantiomorphen Configurationen befinden; ausser den 8 optisch activen Isomeren erscheinen mithin noch 4 racemische inactive Modificationen denkbar.

Wir gehen jetzt zu den Pentiten und Trioxyglutarsäuren über, die durch Reduction bezw. Oxydation aus den Pentosen oder Pentonsäuren entstehen. Während wir es eben mit structur-unsymmetrischen Verbindungen zu thun hatten, handelt es sich jetzt um Verbindungen von symmetrischer Structur:

$$CH_2(OH)-\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)-CH_2(OH)$$

$$CO_2H-\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)-CO_2H\,;$$

von den drei im vorigen Falle ungleichartig unsymmetrischen Kohlenstoffatomen sind jetzt zwei — die beiden äusseren — einander gleichwerthig, während das dritte — mittlere — überhaupt nicht mehr in allen Fällen unsymmetrisch ist, sondern es nur bei verschiedenartiger Anordnung um die beiden Nachbarkohlenstoffatome wird (vgl. S. 816); es leuchtet sofort ein, dass die Anzahl der möglichen Isomeriefälle jetzt geringer sein wird als im vorigen Falle. Wenn z. B. die beiden Configurationen:

$$\begin{array}{ccc} & COH & \\ & | & \\ H- & | & -OH \\ H- & | & -OH \\ H- & | & -OH \\ & | & \\ & CH_2(OH) & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccc} & COH & \\ & | & \\ OH- & | & -H \\ OH- & | & -H \\ OH- & | & -H \\ & | & \\ & CH_2(OH) & \end{array}$$

für Pentosen von einander unzweifelhaft verschieden sind, so werden sie nach Herstellung der symmetrischen Structur durch Uebergang in Pentit:

$$\begin{array}{ccc} & CH_2(OH) & \\ & | & \\ H- & | & -OH \\ H- & | & -OH \\ H- & | & -OH \\ & | & \\ & CH_2(OH) & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccc} & CH_2(OH) & \\ & | & \\ OH- & | & -H \\ OH- & | & -H \\ OH- & | & -H \\ & | & \\ & CH_2(OH) & \end{array}$$

mit einander identisch; denn man braucht jetzt offenbar nur eines dieser Systeme derart umzudrehen, dass das vorher untere Ende zum oberen

wird, um es mit dem anderen System völlig gleich aussehend zu machen. Die nähere Ueberlegung zeigt, dass hier nur vier verschiedene Configurationen möglich sind (vgl. S. 816—817); sie sind in der Horizontalcolumne B der Tabelle Nr. 43 derart zusammengestellt, dass sie sich stets unter den entsprechenden Pentoseconfigurationen befinden, und sind mit den darunter befindlichen Ziffern bezeichnet, die diese Beziehung ebenfalls andeuten sollen. Wenn demnach eine Pentitconfiguration die Bezeichnung + III, IV erhält, so ist damit ausgedrückt, dass sie zwei optisch activen, aber nicht entgegengesetzten Pentoseconfigurationen (+ III und + IV) entspricht. Die mit +, — II bezeichnete Pentitconfiguration dagegen entspricht zwei optisch activen und einander entgegengesetzten Pentoseconfigurationen (+ II und — II); es ist leicht ersichtlich, dass letzteres System durch intramoleculare Compensation der gleichartig unsymmetrischen Kohlenstoffatome inactiv sein muss; denn construirt man sein Spiegelbild und kehrt letzteres wieder um:

$CH_2(OH)$		$CH_2(OH)$ ←		$CH_2(OH)$	
H — OH		OH — H		H — OH	
OH — H	→	H — OH	=	OH — H	,
H — OH		OH — H		H — OH	
$CH_2(OH)$		$CH_2(OH)$ —		$CH_2(OH)$	

so kommt man zur ursprünglichen Gestalt wieder zurück. Gegenstand und Spiegelbild sind hier nicht mit einander enantiomorph, sondern identisch; diese Art der Anordnung entspricht mithin nicht zwei optischen Antipoden, sondern einer inactiven Modification. Die Uebersicht über die Columne B zeigt, dass es für Pentite und Trioxyglutarsäuren zwei verschiedene durch intramoleculare Compensation inactive Modificationen (+, — I und +, — II) und zwei einander enantiomorphe Modificationen (+ III, IV und — III, IV) giebt, demnach endlich noch eine fünfte racemische inactive Modification denkbar erscheint.

In gleicher Weise kann man nun die Isomeriemöglichkeiten für die Aldohexosen und Hexonsäuren

$$CH_2(OH)-\overset{}{\underset{*}{C}}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)-CHO$$

$$CH_2(OH)-\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)-CO_2H,$$

sowie für die Hexite und Tetraoxyadipinsäuren:

$$CH_2(OH)-\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)-CH_2(OH)$$

$$CO_2H-\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)-CO_2H$$

ableiten. Sie sind in den Horizontalcolumnen C und D der Tabelle, die den Columnen A und B ganz analog angeordnet sind, zusammengestellt. Hier sei nur noch das zahlenmässige Ergebniss der Ableitung angeführt.

Für Aldohexosen und Hexonsäuren sind 16 active Modificationen möglich, zu denen noch 8 racemische inactive Modificationen hinzutreten können.

Für Hexite und Tetraoxyadipinsäuren sind zwei durch intramoleculare Compensation inactive und acht optisch active Modificationen, endlich noch vier racemische inactive Modificationen denkbar.

Um die Isomeriemöglichkeiten der Ketohexosen abzuleiten, bedarf es keiner besonderen Betrachtung; sie entsprechen in stereochemischer Beziehung durchaus den Aldopentosen:

$$CH_2(OH)-\overset{}{\underset{*}{C}}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)-CO\cdot CH_2(OH)$$

$$CH_2(OH)-\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)\cdot\underset{*}{C}H(OH)-COH,$$

und demnach gilt für sie die Columne A mit.

Nach Ableitung der möglichen Raumformeln handelt es sich nun darum, sie auf die einzelnen bekannten Verbindungen zu vertheilen.

Es gelingt dies, wenn man sich auf die genetischen Beziehungen stützt, welche die Pentosen mit Hexosen, die einzelnen Hexosen unter einander und endlich die Zuckerarten mit mehrwerthigen Alkoholen und Säuren verknüpfen (vgl. die Tabelle Nr. 42 auf S. 897).

Man kann zunächst unter den Pentosemöglichkeiten (Columne A) eine beschränkte Auswahl für die Arabinosen einerseits und Xylose andererseits treffen. Denn *l*-Arabinose ist in optisch activen Arabit (S. 606) und optisch active Trioxyglutarsäure überführbar (S. 817)), muss daher eine der vier Configurationen + III, + IV, − III, − IV besitzen. Xylose dagegen liefert den optisch inactiven Xylit und die inactive Trioxyglutarsäure; diese Verbindungen können nicht racemisch sein, da sie aus einer einheitlichen activen Pentose hervorgehen; mithin muss Xylose eine der vier Configurationen + I, − I, + II, − II besitzen.

Man kann ferner unter den Möglichkeiten der Columne D wieder eine beschränkte Auswahl für *d*- und *l*-Zuckersäure bezw. *d*- und *l*-Sorbit treffen, wenn man berücksichtigt, dass

1. *d*- und *l*-Zuckersäure optisch activ und einander entgegengesetzt sind,
2. jede Zuckersäure aus zwei verschiedenen Aldohexosen — Glucose und Gulose — entsteht.

Durch 1. werden die Configurationen +, − I und +, − VIII, durch 2. die Configurationen + VI, − VI, + VII, − VII ausgeschlossen.

Unter den übrig bleibenden Configurationen + II, III und − II, III, + IV, V und − IV, V kann man eine weitere Auswahl auf Grund einer Schlussfolgerung treffen, welche sich übereinstimmend aus mehreren Thatsachen betreffs der stereochemischen Beziehungen zwischen den Verbindungen Mannose, Mannit, Mannonsäure, Mannozuckersäure einerseits und den Verbindungen Glucose, Sorbit, Gluconsäure, Zuckersäure andererseits ergiebt. Numerirt man nämlich in der Formel der Hexosen und Hexonsäuren die asymmetrischen Kohlenstoffatome wie folgt:

$$CH_2(OH)—CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)—CHO \text{ (bezw. } CO_2H),$$
1. 2. 3. 4.

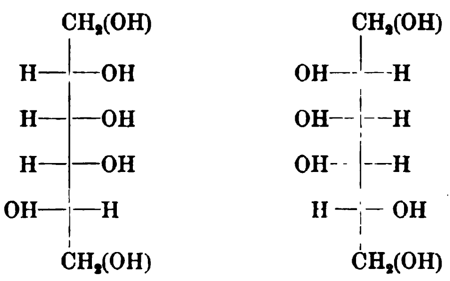
so muss die Anordnung in Bezug auf die Kohlenstoffatome Nr. 1, 2 und 3 in beiden Verbindungsreihen die gleiche sein, und die Isomerie der einander entsprechenden Verbindungen aus beiden Reihen kann lediglich auf entgegengesetzter Gruppirung in Bezug auf das Kohlenstoffatom Nr. 4 beruhen; es folgt dies aus nachstehenden Beobachtungen:

1. Glucose und Mannose liefern ein und dasselbe Phenylglucosazon (S. 899).

2. *d*-Sorbit und *d*-Mannit entstehen neben einander durch Reduction einer Ketohexose (*d*-Fructose, vgl. 901).

3. *l*-Mannonsäure und *l*-Gluconsäure entstehen neben einander durch die Cyanhydrinreaction aus einer Aldopentose (*l*-Arabinose, vgl. S. 893).

Durch diese Beziehungen werden nun die Configurationen + II, III und — II, III:



für die Sorbite und Zuckersäuren unmöglich; denn bei ihrer Annahme würden den Manniten und Mannozuckersäuren die Configurationen +, — VIII oder +, — I:

```
        CH2(OH)                 CH2(OH)
           |                       |
  OH———————|———H          H————————|———OH
           |                       |
   H———————|———OH         H————————|———OH
           |                       |
   H———————|———OH         H————————|———OH
           |                       |
  OH———————|———H          H————————|———OH
           |                       |
        CH2(OH)                 CH2(OH)
```

(durch Umwechselung von H und OH entweder am untersten oder am obersten asymmetrischen Kohlenstoffatom entstehend) zufallen; diese Configurationen stellen aber inactive Systeme dar, während im Gegentheil die Mannite und Mannozuckersäuren als optisch active Substanzen befunden sind. Mithin bleiben nun für die Zuckersäuren und Sorbite lediglich die Configurationen + IV, V und — IV, V als möglich übrig. Welche dieser Configurationen der *d*-Zuckersäure und dem *d*-Sorbit, welche der *l*-Zuckersäure und dem *l*-Sorbit zukommt, lässt sich ebensowenig entscheiden, wie man beispielsweise für Rechtsäpfelsäure und Linksäpfelsäure eine bestimmte

Auswahl zwischen den beiden möglichen Raumformeln treffen kann. Es ist dies auch für alle weiteren Betrachtungen unnöthig, da beide Configurationen ja einander enantiomorph sind und demnach demselben chemischen Gleichgewichtszustand entsprechen. Wir wollen willkürlich die Annahme machen, dass *d*-Zuckersäure und *d*-Sorbit die Configuration — IV, V, dagegen *l*-Zuckersäure und *l*-Sorbit die Configuration + IV, V besitzt.

Nachdem somit die Configuration der Zuckersäuren und Sorbite bestimmt ist, bleibt für die zugehörigen Aldohexosen — Glucosen und Gulosen — auch nur die Wahl zwischen wenigen Möglichkeiten der Columne *C*. Es ist nur zu entscheiden, welche von den beiden Configurationen — IV und — V der *d*-Glucose, welche der *d*-Gulose zukommt; ebenso sind die Configurationen + IV und + V auf *l*-Glucose und *l*-Gulose zu vertheilen.

Für diese Auswahl braucht man sich nur daran zu erinnern, dass Xylose durch die Cyanhydrin *l*-Gulonsäure, *l*-Arabinose aber *l*-Gluconsäure (neben *l*-Mannonsäure) liefert, und ferner auf die schon früher vorgenommene beschränkte Auswahl der Configurationsmöglichkeiten für Xylose und Arabinose (S. 908) zurückzugreifen. Es ist leicht ersichtlich, dass eine Hexonsäure von der Configuration + IV:

```
        CO2H
         |
   H—  —|—  —OH
   H—  —|—  —OH
  OH—  —|—  —H
   H—  —|—  —OH
         |
        CH2(OH)
```

nur entstehen kann aus der Aldopentose:

```
        CHO
         |
   H—  —|—  —OH
  OH—  —|—  —H      ;
   H—  —|—  —OH
         |
        CH2(OH)
```

und da sich letztere Configuration unter den Xylosemöglichkeiten befindet (+ II in Columne A), so kommt die obige Configuration + IV der *l*-Gulonsäure und *l*-Gulose zu; umgekehrt folgt aus den Beziehungen der *l*-Gluconsäure zur *l*-Arabinose die Configuration + V für *l*-Gluconsäure und *l*-Glucose.

Hiermit sind nunmehr die Raumformeln für die Glucosen und Gulosen festgestellt:

COH	COH	COH	COH
H— —OH	OH— —H	OH— —H	H— —OH
OH— —H	H— —OH	OH— —H	H— —OH
H— —OH	OH— —H	H— —OH	OH— —H
H— —OH	OH— —H	OH— —H	H— —OH
$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$
d-Glucose	*l*-Glucose	*d*-Gulose	*l*-Gulose

Da aber die Glucosen mit den entsprechenden Mannosen und Fructosen die gleichen Osazone liefern, so ergeben sich auch sofort die Raumformeln für die Mannosen und Fructosen:

COH	COH	$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$
OH— —H	H— —OH	CO	CO
OH— —H	H— —OH	OH— —H	H— —OH
H— —OH	OH— —H	H— —OH	OH— —H
H— —OH	OH— —H	H— —OH	OH— —H
$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$
d-Mannose	*l*-Mannose	*d*-Fructose	*l*-Fructose

Die Raumformeln der den Aldohexosen entsprechenden Hexonsäuren sind natürlich ganz analog; zusammengestellt seien hier noch die Raumformeln der Mannite, Sorbite, Zuckersäuren und Mannozuckersäuren:

$CH_2(OH)$ (bezw. CO_2H)	$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$
OH— —H	H— —OH	OH— —H	H— —OH
OH— —H	H— —OH	OH— —H	H— —OH
H— —OH	OH— —H	H— —OH	OH— —H
H— —OH	OH— —H	OH— —H	H— —OH
$CH_2(OH)$ (bezw. CO_2H)	$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$
d-Mannit	*l*-Mannit	*d*-Sorbit	*l*-Sorbit
d-Mannozuckersäure	*l*-Mannozuckersäure	*d*-Zuckersäure	*l*-Zuckersäure

Aus den Beziehungen von Xylose zu *l*-Gulose, *l*-Arabinose zu *l*-Mannose und *l*-Glucose, *d*-Arabinose zu *d*-Glucose und aus dem Umstand, dass *l*-Arabinose und Ribose das gleiche Osazon liefern, ergiebt sich ferner die Configuration der Pentosen:

COH	COH	COH	COH
H—OH	H—OH	OH—H	OH—H
OH—H	OH—H	H—OH	OH—H
H—OH	OH—H	H—OH	OH—H
$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$
Xylose	*l*-Arabinose	*d*-Arabinose	Ribose

und im Anschluss daran diejenige der Pentite und Trioxyglutarsäuren:

$CH_2(OH)$ (bezw. CO_2H)	$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$
H—OH	H—OH	OH—H
OH—H	OH—H	OH—H
H—OH	OH—H	OH—H
$CH_2(OH)$ (bezw. CO_2H)	$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$
Xylit, Trioxyglutarsäure (Schmelzpunkt 152°)	*l*-Arabit, Trioxyglutarsäure (Schmelzpunkt 127°)	Adonit, Trioxyglutarsäure (Schmelzpunkt 170—171°)

Auch für die Verbindungen der Dulcitreihe lässt sich die Configuration soweit beurtheilen, dass für die einzelnen Verbindungen nur eine geringe Zahl von Raumformeln als möglich übrig bleibt. Schleimsäure und Dulcit sind aus den S. 820 angeführten Gründen durch intramoleculare Compensation inactiv, besitzen also die Configuration +, I oder +, VIII (Columne *D*); bei einem Ueberblick über die Tabelle ist es sofort ersichtlich, dass nur mit diesen Raumformeln die Bildung der gleichen Tetraoxyadipinsäure aus zwei optischen Antipoden vereinbar ist. Für die Galactosen sind mithin die Configurationen + I, − I, + VIII, − VIII (Columne *C*) und für die Talose, die das gleiche Osazon, wie die *d*-Galactose, liefert, die Configurationen + II, + III, − II, − III möglich. Der Taloschleimsäure endlich und ihrem noch unbekannten optischen Antipoden können daher nur die enantiomorphen Configurationen + II, III oder −II, III (Columne *D*) zukommen; und da nun von den optisch activen Configurationen der Columne *D* alle bis auf + VII und − VII durch Tetraoxyadipinsäuren bereits besetzt sind, so bleibt für die Isozuckersäure nur eine dieser beiden enantiomorphen Raumformeln übrig.

Die Rhamnose liefert die gleiche Trioxyglutarsäure, wie die *l*-Arabinose, und besitzt daher entweder die Configuration + III oder + IV (Columne *A*; man ersetze in der Pentoseformel $—CH_2(OH)$ durch $—CH(OH)\cdot CH_3$).

Die Beobachtungen über die Sorbinose sind mit der Theorie nicht in Einklang zu bringen. Sie soll dieselbe Trioxyglutarsäure, wie Arabinose, liefern; da diese Säure aber nicht optisch untersucht ist, so könnte sie auch das optische Isomere sein. Hiernach müsste die Sorbinose eine der Configurationen + III, + IV, − III, —IV besitzen [Columne *A*; man ersetze in der Pentoseformel —COH durch $—CO\cdot CH_2(OH)$]. Von diesen Configurationen sind aber − IV und + IV schon durch *d*- und *l*-Fructose besetzt, und die übrig bleibenden + III und − III können wiederum durch Reduction nicht die Configuration der Sorbite liefern. Vielleicht verschwinden diese Widersprüche bei einer Revision der Beobachtungen.

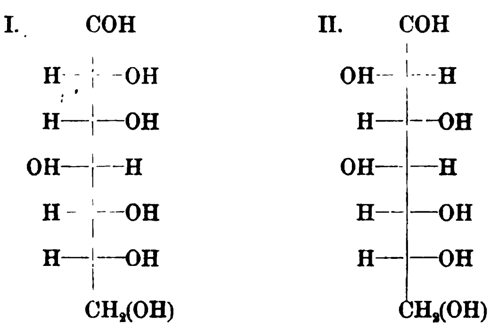
D. Heptosen, Octosen, Nonosen.

Monosaccharide mit mehr als sechs Sauerstoffatomen sind bisher in der Natur nicht aufgefunden. Ihre künstliche Bildung gelingt, indem man — ausgehend von den Hexosen — abwechselnd die Cyanhydrinsynthese und die Reduction der Aldonsäuren in Form ihrer Lactone ausführt (S. 769):

$$CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_4\cdot COH \longrightarrow CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H \longrightarrow$$
$$CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_5\cdot COH \quad \text{etc.}$$

So ist man z. B. von der *d*-Mannose zur *d*-Mannoheptose, Mannooctose und Mannononose — sämmtlich Zuckerarten, die gleich der *d*-Mannose charakteristische, in Wasser schwer lösliche Phenylhydrazone liefern, — aufgestiegen[1]; von besonderem Interesse ist es, dass Mannononose ebenso leicht wie Mannose vergährt, während die Heptose und Octose nicht gährungsfähig sind (vgl. S. 886). Von der *l*-Mannose und *i*-Mannose ausgehend, hat man eine *l*- und *i*-Mannoheptose dargestellt[2]. Von der Rhamnose als Ausgangspunkt ist eine Rhamnohexose (S. 904), Rhamnoheptose und Rhamnooctose gewonnen worden[3].

Am ausführlichsten sind Reactionen dieser Art für den Aufstieg von der *d*-Glucose aus untersucht worden[4]; hier hat auch die gleichzeitige Bildung zweier Stereoisomeren, die infolge der Neubildung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms der Theorie nach möglich erscheint (vgl. S. 771—773), bei der experimentellen Durcharbeitung eingehend verfolgt werden können. Es sind zwei *d*-Glucoheptosen isolirt worden, die als *α*- und *β*-Glucoheptose unterschieden werden und ihrer gleichzeitigen Entstehung aus *d*-Glucose zufolge den Raumformeln:



entsprechen. Durch Oxydation können diese beiden Heptosen in zwei verschiedene Pentaoxypimelinsäuren (S. 821—822) übergeführt werden, für welche demnach die Raumformeln:

[1] E. Fischer u. Passmore, Ber. **23**, 2226 (1890); vgl. auch ebenda, S. 936.
[2] Stanley Smith, Ann. **270**, 182 (1892).
[3] E. Fischer u. Piloty, Ber. **23**, 3102 (1890).
[4] E. Fischer, Ann. **270**, 64 (1892).

```
I.      CO₂H                II.      CO₂H
         |                            |
    H————————OH                 OH————————H
         |                            |
    H————————OH                  H————————OH
         |                            |
   OH————————H                  OH————————H
         |                            |
    H————————OH                  H————————OH
         |                            |
    H————————OH                  H————————OH
         |                            |
        CO₂H                         CO₂H
```

zur Wahl stehen. Von diesen beiden Configurationen nun muss, wie man sich am Modell leicht überzeugen kann, die erste durch intramoleculare Compensation inactiv, die zweite dagegen activ sein. Nun hat es sich in der That gezeigt, dass aus *α*-Glucoheptose eine inactive, aus *β*-Glucoheptose eine active Pentaoxypimelinsäure entsteht; dem zufolge besitzt *α*-Glucoheptose die Configuration I, *β*-Glucoheptose die Configuration II. Von der *α*-Glucoheptose ist dann die Synthese über eine *α*-Glucooctose bis zu einer *α*-Gluconose fortgeführt worden (vgl. auch S. 786), welch' letztere sich im Gegensatz zur Mannononose als nicht gährfähig erwiesen hat.

d-**Mannoheptose** $C_7H_{14}O_7$ krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen Nadeln, schmilzt bei 134—135°, schmeckt rein süss und ist stark rechtsdrehend: $[\alpha]_D^{20}$ in 10procentiger wässriger Lösung = + 68·6°; ihr Hydrazon $C_7H_{14}O_6:N·NH·C_6H_5$ schmilzt bei 197—200° (das Hydrazon der *l*-Mannoheptose schmilzt ebenso, dagegen dasjenige der *i*-Mannoheptose bei 175—177°). — *d*-**Mannooctose** $C_8H_{16}O_8$ ist schwach linksdrehend und liefert ein gegen 212° schmelzendes Hydrazon. — *d*-**Mannononose** $C_9H_{18}O_9$ ist wieder stark rechtsdrehend; ihr Hydrazon schmilzt gegen 223°.

α-**Glucoheptose** $C_7H_{14}O_7$ ist ungemein krystallisationsfähig, schmeckt schwach süss, schmilzt nicht constant zwischen 180° und 190°, löst sich in 10·5 Th. Wasser von 14°, dreht links und liefert ein leicht lösliches Hydrazon, das gegen 170° unter Zersetzung schmilzt; *β*-Glucoheptose konnte nicht krystallisirt erhalten werden und liefert ein Hydrazon, das bei etwa 192° schmilzt; aus beiden Heptosen entsteht das gleiche Osazon (Schmelzpunkt gegen 195°). — **Glucooctose** $C_8H_{16}O_8$ krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln mit 2 Mol. H_2O, schmilzt wasserhaltig bei 93°, dreht links und liefert ein in kaltem Wasser schwer lösliches Hydrazon (Schmelzpunkt gegen 190°). — **Gluconononose** $C_9H_{18}O_9$ wurde bisher nicht krystallisirt erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich und dreht schwach nach rechts; ihr Hydrazon ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und schmilzt zwischen 195° und 200°.

Sechsunddreissigstes Kapitel.

Die spaltbaren Kohlenhydrate oder Polysaccharide.

(Zuckerähnliche Polysaccharide [Rohrzucker etc.]. — Nicht zuckerähnliche Polysaccharide [Stärke, Cellulose etc.]. — Die Bedeutung der Kohlenhydrate in der Industrie.)

II. Die spaltbaren Zuckerarten oder zuckerähnlichen Polysaccharide.

Die zuckerähnlichen Polysaccharide kommen fertig gebildet in der Natur vor, wie Rohrzucker, Milchzucker, Raffinose etc. Man erhält sie ferner aus complicirteren Kohlenhydraten durch partielle hydrolytische Spaltung, z. B. Maltose und Isomaltose aus Stärke, und kann sie endlich, wie durch die Bildung von Isomaltose aus Traubenzucker:

$$2C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$$

gezeigt ist, umgekehrt aus Monosacchariden durch Anhydrisirung (beim Erhitzen mit concentrirten Säuren) gewinnen.

Gleich den Monosacchariden sind sie neutrale, süss schmeckende farblose Verbindungen, welche in Wasser leicht löslich sind; sie sind in der Regel durch grössere Krystallisationsfähigkeit als die Monosaccharide ausgezeichnet.

Ihre empirischen Formeln enthalten die Elemente von n Monosaccharidmolecülen vermindert um die Elemente von n — 1 Wassermolecülen, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11} = 2C_6H_{12}O_6 - H_2O$, $C_{18}H_{32}O_{16} = 3C_6H_{12}O_6 - 2H_2O$. Man kennt bisher fast ausschliesslich solche zuckerähnliche Polysaccharide, welche sich von Hexosen ableiten[1], deren Molecül mithin ein Multiplum von 6 C-Atomen enthält; man unterscheidet sie je nach der Anzahl der mit einander vereinigten Hexosemolecüle als Hexobiosen $C_{12}H_{22}O_{11}$, Hexotriosen $C_{18}H_{32}O_{16}$ etc.

An ihrem chemischen Verhalten ist vor Allem als allgemein gültig hervorzuheben ihr Vermögen, unter der Einwirkung von verdünnten Säuren in der Wärme oder auch unter der Einwirkung gewisser ungeformter Fermente schon in der Kälte eine hydrolytische Spaltung in Monosaccharide zu erleiden. Als Produkte dieser Spaltung tritt zuweilen nur eine Hexose auf, z. B. *d*-Glucose aus Maltose:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6 \text{ (Glucose)};$$

---

[1] Nur eine von der Arabinose sich ableitende Pentobiose $C_{10}H_{18}O_9$ ($= 2C_5H_{10}O_5 - H_2O$) ist bisher bekannt geworden. Diese **Arabinon** genannte Substanz entsteht bei gemässigter Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Arabinsäure (S. 930) und andere Gummisäuren; sie ist bisher nur in amorphem Zustand erhalten, dreht stark nach rechts, wird von Schwefelsäure leicht zu Arabinose hydrolysirt; ihre Moleculargrösse ist auf kryoskopischem Wege bestimmt. (Sullivan, Journ. Soc. **57**, 59 [1890]).

häufiger aber werden mehrere isomere Hexosen neben einander gebildet, z. B. *d*-Glucose und *d*-Fructose aus Rohrzucker:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 \text{ (Glucose)} + C_6H_{12}O_6 \text{ (Fructose)};$$

complicirtere Polysaccharide können auch partiell hydrolysirt werden, indem einfachere Polysaccharide neben Monosacchariden entstehen, z. B.:

$$C_{18}H_{32}O_{16} \text{ (Meletriose)} + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} \text{ (Melebiose)} + C_6H_{12}O_6 \text{ (d-Fructose)}.$$

Man hat diesen Vorgang der hydrolytischen Spaltung von Polysacchariden zuerst und am eingehendsten beim Rohrzucker untersucht; in diesem Falle führt er von dem rechtsdrehenden Rohrzucker zu einem Gemisch von. gleichen Theilen der rechtsdrehenden *d*-Glucose und der stärker linksdrehenden *d*-Fructose (vgl. S. 901), also zu einem linksdrehenden Gemenge; wegen dieser Umkehrung des Drehungsvermögens bei dem wichtigsten Beispiel der hydrolytischen Spaltung bezeichnet man die Reaction häufig auch als „Inversion", das Reactionsprodukt als „Invertzucker". Für die vollständige Inversion bedarf es nur äusserst geringer Säuremengen; so wird z. B. ein Gemisch von 80 Th. Rohrzucker und 20 Th. Wasser, das auf den Zucker berechnet nur 0·005 % Chlorwasserstoff zugesetzt enthält, bei einstündiger Digestion in siedendem Wasser nahezu völlig invertirt; bei Gegenwart grösserer Säuremengen werden die Spaltungsprodukte ihrerseits wieder verändert, indem sie zu complicirteren Kohlenhydraten (vgl. Dextrine) condensirt werden[1] („Reversion").

Ueber die „Inversionsgeschwindigkeit" und ihre Abhängigkeit von der Natur der invertirenden Säure sind mehrere eingehende Untersuchungen[2] ausgeführt worden; der Vorgang der Zuckerinversion kann zur Bestimmung von Affinitätscoefficienten (vgl. S. 358) benutzt werden.

Die Untersuchung der hydrolytischen Spaltung der Polysaccharide führt insofern zu einem Urtheil über ihre Constitution, als sie die einzelnen zuckerartigen Componenten kennen lehrt, welche zu einem grösseren Molecül vereinigt sind. Aus dem Umstand, dass die hydrolytische Spaltung so äusserst leicht eintritt, kann man ferner den Schluss ziehen, dass bei der Wasserzufuhr nicht Kohlenstoffatome von einander gerissen werden, dass mithin der Zusammenhalt der einzelnen Monosaccharidmolecüle lediglich durch Bindung mittelst der Sauerstoffatome bewirkt wird, dass die Polysaccharide eben Anhydride der Monosaccharide sind.

Welche Sauerstoffatome aber sind es, die sich bei der Verkettung mehrerer Monosaccharidmolecüle betheiligen?

Man kann zunächst, wenn man die grosse Zahl der Hydroxylgruppen in den Monosacchariden und die Zusammensetzung der Polysaccharide

[1] Vgl. Wohl, Ber. **23**, 2084 (1890).

[2] Wilhelmy, Pogg. **81**, 413, 499 (1850). — Löwenthal u. Lenssen, J. pr. **85**, 321, 401 (1862). — Fleury, Ann. ch. [5] **7**, 381 (1876). — Urech, Ber. **15**, 2130 (1882); **17**, 2165 (1884). — Ostwald, J. pr. [2] **29**, 385 (1884). — Spohr, J. pr. [2] **32**, 32 (1885). — Trevor, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 321 (1892).

berücksichtigt, behaupten, dass jedenfalls, wenn auch die Hydroxylgruppen theilweise durch die Anhydrisirung verschwinden, die grössere Zahl der Hydroxylgruppen noch in dem Polysaccharidmolecül vorhanden sein muss. Dieser Schluss wird bewiesen durch die Zusammensetzung der Acetylderivate, welche aus den Polysacchariden durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entstehen, z. B. Octoacetyllactose aus Milchzucker (— im Gegensatz zu den Zuckern selbst zeigen diese Acetylderivate bitteren Geschmack).

Man kann ferner durch die Reactionen der Polysaccharide ein Urtheil darüber gewinnen, ob und in wieweit die Carbonylgruppen der Monosaccharide bei dem Zusammentritt mehrerer Molecüle verändert werden bezw. erhalten bleiben. Unter den Disacchariden $C_{12}H_{22}O_{11}$ kann man in dieser Beziehung zwei Gruppen unterscheiden.

Es giebt einerseits Disaccharide, welche gleich den Monosacchariden noch durchaus den Charakter von Aldehydalkoholen zeigen. Sie reduciren Fehling'sche Lösung und färben sich leicht mit Alkalien; sie reagiren mit Phenylhydrazin unter Bildung von Osazonen, deren Zusammensetzung $C_{24}H_{32}N_4O_9$ beweist, dass ihr Molecül noch einmal die Nachbarcombination von Carbonylgruppe und Carbinolgruppe enthält, und die im Gegensatz zu den Osazonen der Monosaccharide in heissem Wasser verhältnissmässig leicht löslich sind. Sie können durch vorsichtige Oxydation in einbasische Säuren $C_{12}H_{22}O_{12}$ verwandelt werden, die bei der Hydrolyse nun in ein Molecül Hexose und ein Molecül Hexonsäure zerfallen:

$$C_{12}H_{22}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_7;$$

ebenso können sie durch die Cyanhydrinreaction in einbasische Säuren $C_{13}H_{24}O_{13}$ verwandelt werden, die als hydrolytische Spaltungsprodukte eine Hexose und eine Heptonsäure liefern. Alle diese Reactionen weisen darauf hin, dass bei der Anhydrisirung die eine Carbonylgruppe zwar verändert ist, die andere aber erhalten blieb; man kann sich eine derartige Vereinigung zweier Hexosemolecüle vorstellen, wenn man analog der Acetalbildung annimmt, dass die Carbonylgruppe des einen Hexosemolecüls mit zwei Hydroxylgruppen des zweiten Molecüls reagirt, dem entstehenden Disaccharid mithin eine Formel, wie

$$CH_2(OH)\cdot\{CH(OH)\}_4\cdot CH\begin{cases}O-CH_2\\ \quad\;\;|\\ O-CH\cdot\{CH(OH)\}_2\cdot CH(OH)\cdot CHO,\end{cases}$$

beilegt. Zu dieser Gruppe von Disacchariden gehört der Milchzucker, die Maltose und Isomaltose.

Im Gegensatz dazu zeigen andere Disaccharide, z. B. Rohrzucker, kein Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung und verhalten sich gegen Phenylhydrazin indifferent. In ihren Molecülen sind mithin vermuthlich Carbonylgruppen nicht mehr enthalten. Man kann sich in ihnen die Verkettung der beiden Hexosemolecüle entsprechend der allgemeinen Formel:

$$C_6H_7(OH)_4\left\{\begin{matrix}-O-\\-O-\\-O-\end{matrix}\right\}C_6H_7(OH)_4$$

denken, die Spielraum für zahlreiche Stellungs- und Raumisomerien lässt.

Auch in Bezug auf die Gährungsfähigkeit verhalten sich die Disaccharide verschieden. Maltose z. B. vergährt leicht direct; Rohrzucker ist an sich nicht gährungsfähig und vergährt erst nach der Inversion, die aber von der Hefe selbst durch das in ihr enthaltene Invertin (vgl. S. 178) bewirkt werden kann.

A. Disaccharide $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder Hexobiosen.

Rohrzucker[1] $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Saccharose) ist im Pflanzenreich sehr verbreitet, findet sich z. B. neben Monosacchariden in manchen Früchten, wie Ananas und Erdbeeren; in besonders grosser Menge aber ist er in den Wurzeln der Zuckerrübe (bis ca. 16 %), den Stengeln der Zuckerhirse und des Zuckerrohrs (15—20 %) — Materialien, welche zur technischen Gewinnung des Rohrzuckers dienen (vgl. S. 935ff.), — enthalten. Rohrzucker bildet grosse, klare, monokline Krystalle, ist in Wasser sehr leicht löslich (bei 20° in etwa $^1/_2$ Th. Wasser), in starkem Alkohol schwer löslich und dreht stark nach rechts: $[\alpha]_D = +66{\cdot}5°$; sein specifisches Drehungsvermögen wird durch Aenderungen der Concentration und der Temperatur nur wenig beeinflusst. Rohrzucker schmilzt gegen 160° und erstarrt dann wieder zu einer amorphen glasartigen Masse; durch stärkeres Erhitzen bräunt er sich und bildet zunächst unter Zersetzung das sogenannte „Caramel“ — ein nicht krystallisationsfähiges Substanzgemisch —, dann verkohlt er unter Entwickelung von Gasen und Dämpfen. Er reducirt nicht alkalische Kupferoxydlösung, ist nicht direct gährungsfähig, reagirt nicht mit Phenylhydrazin und wird durch verdünnte Alkalien nicht verändert. Bei der Hydrolyse („Inversion“, vgl. S. 916) liefert er ein Gemenge von gleichen Theilen *d*-Glucose und *d*-Fructose („Invertzucker“), welches nun Fehling'sche Lösung reducirt und von Alkali unter Gelbfärbung zersetzt wird. — Octoacetylsaccharose $C_{12}H_{14}O_3(O{\cdot}CO{\cdot}CH_3)_8$ schmilzt bei 67° und schmeckt bitter.

Unter den Verbindungen des Rohrzuckers mit Basen (Saccharaten) sind für die technische Abscheidung des Zuckers (vgl. S. 939, 939—940) namentlich wichtig die Saccharate der alkalischen Erden. Man erhält das Monocalciumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11}$, CaO + $2H_2O$ und das Dicalciumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11}$, 2CaO, wenn man in Zuckerlösungen die entsprechenden Mengen Kalk löst und darauf mit Alkohol fällt, als Niederschläge, welche sich in kaltem Wasser leicht

[1] Tollens, Handbuch S. 104ff. — Vgl. ferner: Stromeyer, Ber. **20c**, 574 (1887). — Wulff, Jb. **1888**, 2322. — Washburn u. Tollens, Ann. **257**, 156 (1890). — Stone, Ber. **23**, 1406 (1890). — Farnsteiner, ebenda, 3570. — Scheibler, Ber. **24**, 434 (1891). — Bodländer, Ztschr. f. physik. Chem. **7**, 308 (1891). — O'Sullivan, Journ. Soc. **61**, 408 (1892). — Nasini u. Villavecchia, Ber. **25c**, 442 (1892). — Ewell, Cöthener Chem.-Ztg. Repert. **1892**, 359. — Béchamp, Bull. [3] **9**, 21 (1893).

lösen. Beim Kochen ihrer Lösung fällt das sehr schwer lösliche Tricalciumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11}$, $3CaO + 3H_2O$ (im Vacuum getrocknet) aus.

Milchzucker[1] $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Lactose) kommt in der Milch der Säugethiere und des Menschen in einem Betrage von 3—6% vor und wird aus den „Molken" — der Flüssigkeit, welche nach Abscheidung des Caseïns und Fetts aus der Milch zurückbleibt —, durch Abdampfen zur Krystallisation und Umkrystallisiren dargestellt. Er schiesst in grossen, weissen, harten Krystallen mit 1 Mol. H_2O an, löst sich in 6 Th. kaltem, etwa $2^1/_2$ Th. kochendem Wasser, ist stark rechtsdrehend ($[\alpha]_D = +52 \cdot 5^0$) und zeigt starke Mehrdrehung. Der krystallwasserhaltige Milchzucker wird nicht über Schwefelsäure, auch nicht bei 100° wasserfrei, kann aber bei 130° entwässert werden; bei höherer Temperatur färbt sich Milchzucker unter Zersetzung und schmilzt bei etwa 200°. Wasserfreier Milchzucker zeigt, nach verschiedenen Bereitungsweisen hergestellt, Verschiedenheiten in Bezug auf das anfängliche Drehungsvermögen seiner Lösung; unter gewissen Umständen erhält man ihn wenigerdrehend, unter anderen Umständen mehrdrehend (vgl. S. 882). Milchzucker reducirt FEHLING'sche Lösung, färbt sich mit Alkalien leicht gelb und scheint nicht direct der alkoholischen Gährung fähig zu sein. Durch Hydrolyse zerfällt er in *d*-Galactose und *d*-Glucose; durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert er eine Octoacetylverbindung $C_{12}H_{14}O_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_8$, durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin das Phenyllactosazon $C_{24}H_{32}N_4O_9$, welches gelbe Nadeln bildet, bei 200° schmilzt und in 80—90 Th. heissem Wasser löslich ist. Letzteres wird durch rauchende Salzsäure in der Kälte in salzsaures Phenylhydrazin und Lactoson gespalten, und das Lactoson liefert bei der Invertirung durch Erhitzen mit verdünnten Säuren *d*-Galactose und *d*-Glucoson (vgl. S. 885). Durch Oxydation mit Bromwasser geht Milchzucker in Lactobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ über, welche beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in *d*-Galactose und *d*-Gluconsäure gespalten wird. Mit Rücksicht auf die Spaltungsprodukte des Lactosons und der Lactobionsäure kann man den Schluss ziehen, dass beim Zusammentritt des Galactose- und Glucosemoleculs zum Milchzuckermolecül die Aldehydgruppe der Galactose verschwindet, diejenige der Glucose erhalten bleibt (vgl. S. 917).

Maltose[2] $C_{12}H_{22}O_{11}$ entsteht aus Stärke (vgl. S. 927) durch Einwirkung der Malzdiastase und anderer Fermente und ist daher von besonderer Bedeutung für die Praxis derjenigen Gährungsgewerbe, welche von stärkehaltigen Rohstoffen ausgehen; sie stellt den gährungsfähigen Zucker der Kartoffel- und Getreidebranntweinmaischen (vgl. S. 173, 177)

[1] Vgl. TOLLENS, Handbuch S. 144ff. — Ferner: E. FISCHER, Ber. **21**, 2632 (1888). — E. FISCHER u. J. MEYER, Ber. **22**, 361 (1889). — PARCUS u. TOLLENS, Ann. **257**, 170 (1890). — SCHMÖGER, Ber. **25**, 1452 (1892). — REINBRECHT, Ann. **272**, 197 (1892).

[2] TOLLENS, Handbuch S. 150. — Ferner: PARCUS u. TOLLENS, Ann. **257**, 171 (1890). — E. FISCHER u. J. MEYER, Ber. **22**, 1941 (1889). — REINBRECHT, Ann. **272**, 200 (1892).

und der Bierwürzen dar. Sie bildet feine, weisse Nadeln, krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° entweicht, ist in Wasser leicht löslich, stark rechtsdrehend ($[\alpha]_D = +137°$) und zeigt Wenigerdrehung. Sie reducirt FEHLING'sche Lösung, wird durch Alkalien leicht zersetzt, gährt mit Hefe leicht und vollständig, wird von Diastase und Invertin nicht verändert und liefert bei der Hydrolyse durch verdünnte Säuren lediglich *d*-Glucose. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhitzt, liefert die Maltose ein bei 150—155° schmelzendes Octoacetylderivat $C_{12}H_{14}O_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_8$, mit Phenylhydrazin das bei 206° schmelzende, in 75 Th. kochendem Wasser lösliche Phenylmaltosazon $C_{24}H_{32}N_4O_9$, bei der Oxydation mit Bromwasser die Maltobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$, welche durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in *d*-Glucose und *d*-Gluconsäure gespalten wird.

Isomaltose[1] $C_{12}H_{22}O_{11}$ entsteht synthetisch aus *d*-Glucose durch längere Einwirkung von rauchender Salzsäure bei 10—15° neben dextrinartigen Produkten, findet sich daher im technischen Stärkezucker (S. 941); sie wird auch bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke gebildet, und zwar besonders reichlich bei 65—70° und nicht zu grossem Ueberschuss an Diastase; daher bildet sie einen Bestandtheil des gedarrten Malzes und der Bierwürze; da sie nur sehr langsam vergährt, indem sie wahrscheinlich erst sehr allmählich durch das Invertin der Hefe verändert wird, ist sie auch nach der Gährung noch im Biere enthalten (in einer Menge von ca. 25—30 % des Bierextracts) und scheint von grosser Bedeutung für die Eigenschaften des Bieres zu sein. Die Isomaltose schmeckt intensiv süss, beginnt schon bei 65° in gelbbraune, ebenfalls noch süss schmeckende Röstprodukte überzugehen — es wird hierdurch vorzugsweise das „Röstaroma des Darrmalzes“ bedingt —, während bei höherer Temperatur dunkelbraune Röstprodukte von bitterem Geschmack entstehen. Ihr optisches Drehungsvermögen ist fast gleich dem der Maltose ($[\alpha]_D$ in 10procentiger Lösung $= +139—140°$). Durch Diastase wird sie vollständig in Maltose übergeführt. Ihr Osazon $C_{24}H_{32}N_4O_9$ bildet gelbe Nadeln, beginnt bei 140° zu sintern, schmilzt bei 150—153°, ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und wird durch starke Salzsäure in Phenylhydrazin und Isomaltoson zerlegt, welch' letzteres durch Hydrolyse in *d*-Glucose und *d*-Glucoson zerfällt.

Trehalose[2] $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Mycose) ist ein natürlich vorkommendes Disaccharid, das namentlich in frischen Pilzen verbreitet ist. Sie krystallisirt mit 2 Mol. H_2O, schmilzt

[1] E. FISCHER, Ber. **23**, 3687 (1890). — LINTNER, Jahrbuch der Chemie von R. MEYER, I, 375 (Frankfurt a. M. 1892). Cöthener Chem.-Ztg. **1892**, Repertorium S. 15. Ztschr. f. angew. Chem. **1892**, 263, 329. — SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. **24**, 301 (1891). — DÜLL, Cöthener Chem.-Ztg. **1892**, 1178. — PRIOR, Ztschr. f. angew. Chem. **1892**, 315. — LINTNER u. DÜLL, Cöthener Chem.-Ztg. Repert. **1892**, 161. — SCHIFFERER, ebenda, 336.

[2] TOLLENS, Handbuch S. 154. — Ferner: BOURQUELOT, Compt. rend. **108**, 568 (1889); **111**, 578 (1890). — MAQUENNE, Compt. rend. **112**, 947 (1891).

wasserhaltig bei 100°, wasserfrei bei 210°, dreht stark rechts, wird von Alkalien nicht gebräunt, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und ist schwer oder nicht gährungsfähig; durch Hydrolyse liefert sie *d*-Glucose.

Melebiose[1] $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Eucalyn) entsteht neben *d*-Fructose durch partielle Hydrolyse der Meletriose (s. unten) sowohl bei der Einwirkung von Säuren wie auch von Invertin. Sie ist stark rechtsdrehend, liefert ein bei 170—171° schmelzendes Octoacetylderivat $C_{12}H_{14}O_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_8$, ein Phenylhydrazon $C_{18}H_{28}O_{10}N_2$, welches bei 145° schmilzt, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich ist, und ein in heissem Wasser leicht lösliches Osazon $C_{24}H_{32}N_4O_9$.

Turanose[2] $C_{12}H_{22}O_{11}$ entsteht durch partielle Hydrolyse der Melezitose (vgl. S. 922), schmilzt bei 65—70° und ist rechtsdrehend.

B. Trisaccharide $C_{18}H_{32}O_{16}$ oder Hexotriosen.

Meletriose oder Raffinose[3] $C_{18}H_{32}O_{16}$ (Gossypose, Melitose) findet sich in geringer Menge in der Rübe und häuft sich bei der Zuckerfabrikation aus Rüben in der Melasse an; sie krystallisirt dann mit Rohrzucker in eigenthümlichen, spitzen Krystallen (verzerrte Formen der normalen Rohrzuckerkrystalle). Sie ist ferner aus Baumwollsamen, aus der Eucalyptus-Manna und aus Gerste gewonnen worden. Raffinose krystallisirt mit 5 Mol. H_2O in dünnen Nadeln oder Prismen, wird bei langsamem Erhitzen bis gegen 100° wasserfrei, schmilzt wasserfrei bei 118—119°, löst sich in 6—7 Th. Wasser, auch ziemlich leicht in Methylalkohol, dagegen kaum in Aethylalkohol und ist stark rechtsdrehend: $[\alpha]_D$ in 10procentiger Lösung = + 104·4°; da sie bedeutend stärker als Rohrzucker dreht, so kann natürlich raffinosehaltiger Rübenzucker eine Drehung zeigen, die bei der sich auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers gründenden Berechnung des Zuckergehalts eine Zahl von über 100% liefert („Pluszucker"). Raffinose ist gegen Alkalien und FEHLING'sche Lösung indifferent und kann mit Hefe vollständig vergohren werden. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat liefert sie ein bei 99—101° schmelzendes Undekaacetylderivat $C_{18}H_{21}O_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_{11}$; bei der Hydrolyse zerfällt sie zunächst in *d*-Fructose und Melebiose (s. oben), welch' letztere dann in *d*-Glucose und Galactose gespalten wird. Die Melebiose ist, da sie ein Osazon liefert, ein

---

[1] SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. **22**, 1682, 3118 (1889); **23**, 1438 (1890).

[2] ALECHIN, Ber. **22c**, 760 (1889).

[3] JOHNSTON, J. pr. **29**, 485 (1843). — BERTHELOT, Ann. ch. [3] **46**, 66 (1856). Compt. rend. **109**, 548 (1889). — LOISEAU, Compt. rend. **82**, 1058 (1876); **109**, 614 (1889). — RITTHAUSEN, J. pr. [2] **29**, 351 (1884). — TOLLENS, Ber. **18**, 26 (1885). — RISCHBIET u. TOLLENS, Ber. **18**, 2611 (1885). Ann. **232**, 169 (1886). — SCHEIBLER, Ber. **18**, 1409, 1779 (1885); **19**, 2868 (1886). — O'SULLIVAN, Journ. Soc. **49**, 70 (1886). — v. LIPPMANN, Ber. **18**, 3087 (1885); **21c**, 889 (1888). — HAEDICKE u. TOLLENS, Ann. **238**, 308 (1887). — TOLLENS u. F. MAYER, Ber. **21**, 1569 (1888). — BEYTHIEN u. TOLLENS, Ann. **255**, 195, 214, 222 (1889). — SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. **22**, 1678, 3118 (1889); **23**, 1438 (1890). — LINDET, Bull. [3] **3**, 413 (1890). Compt. rend. **110**, 795 (1890). — PASSMORE, Ber. **24c**, 401 (1891). — WINTERSTEIN, Landwirthsch. Versuchs-Stat. **41**, 382 (1892).

milchzuckerähnliches Disaccharid mit einer Aldehydgruppe, und zwar gehört die Aldehydgruppe wahrscheinlich dem Glucoserest an; denn durch Reduction der Melebiose mit Natriumamalgam erhält man ein Produkt (Melebiotit), das als ein aus einer Hexose und einem Hexit gebildetes Anhydrid aufzufassen ist und bei der Hydrolyse als einzigen Zucker Galactose liefert. Von den drei Hexoseresten des Meletriosemolecüls ist mithin der Glucoserest der mittelständige; er ist einerseits durch eine milchzuckerartige Bindung mit dem Galactoserest, andererseits durch eine rohrzuckerartige Bindung mit dem Fructoserest verknüpft.

Melezitose[1] $C_{18}H_{32}O_{16}$ ist eine in mehreren Mannasorten — so im Terenshabin, des persischen Manna von Alhagi Maurorum — gefundene Zuckerart. Sie krystallisirt mit 2 Mol. H_2O in rhombischen Prismen; wasserfrei schmilzt sie bei 157°. Sie löst sich in etwa 3 Th. Wasser von 17°, ist rechtsdrehend, gegen FEHLING'sche Lösung und Natronlauge unempfindlich, gährt mit Hefe schwierig und liefert ein bei 170° schmelzendes Undekaacetylderivat $C_{18}H_{21}O_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_{11}$. Bei der Hydrolyse zerfällt sie zunächst in Turanose (vgl. S. 921) und *d*-Glucose; als Endprodukt entsteht ausschliesslich *d*-Glucose.

C. Krystallisirbare Polysaccharide von höherem Moleculargewicht.

Die folgenden, noch wenig untersuchten Kohlenhydrate, deren Eigenschaften auf ein hohes Moleculargewicht deuten und theilweise schon an die amorphen, nicht zuckerähnlichen Kohlenhydrate erinnern, können auf Grund der bei ihrer Analyse erhaltenen Zahlen als Hexasaccharide $C_{36}H_{62}O_{31}$ aufgefasst werden; doch besitzt man noch keine zuverlässigen Anhaltspunkte für die Beurtheilung ihrer Moleculargrösse, und die Analysenzahlen würden auch mit anderen Formeln in Einklang zu bringen sein.

Gentianose[2] ist aus der Wurzel von Gentiana lutea erhalten, schmeckt kaum süss, schmilzt bei 210°, ist in Wasser leicht löslich und rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +65\cdot7°$; sie reducirt FEHLING'sche Lösung nicht, gährt aber mit Hefe und liefert einen linksdrehenden Invertzucker.

Lactosin[3] wird aus der Wurzel von Silene vulgaris und anderen Caryophyllaceen erhalten und scheint in einer amorphen und einer krystallisirten Modification zu existiren, die durch die Grösse ihres Drehungsvermögens differiren. Das krystallisirte Lactosin enthält, über Schwefelsäure getrocknet, 1 Mol. H_2O (auf die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ berechnet) und wird bei 110° wasserfrei; es bildet schon mit wenig Wasser eine klare Lösung, welche in concentrirtem Zustand wie Dextrinlösung klebt; es ist stark rechtsdrehend ($[\alpha]_D$ in 3procentiger wässriger Lösung = $+211\cdot7°$) und reducirt FEHLING'sche Lösung bei kurzem Kochen nicht. Bei der Hydrolyse liefert es ein Zuckergemenge, das etwa zur Hälfte aus *d*-Galactose besteht.

---

[1] BERTHELOT, Ann. ch. [3] **55**, 282 (1859). — VILLIERS, Bull. **27**, 98 (1877). — ALECHIN, Ber. **22** c, 759 (1889). — STOHMANN, J. pr. [2] **45**, 321 (1892).

[2] A. MEYER, Ztschr. f. physiol. Chem. **6**, 135 (1881). — Vgl. TOLLENS, Handbuch S. 159.

[3] A. MEYER, Ber. **17**, 685 (1884).

Stachyose[1] findet sich sehr reichlich in den Wurzelknollen von Stachys tuberifera, bildet tafelartige glänzende wasserhaltige Krystalle, deren Zusammensetzung der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ + $3H_2O$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$ + $7H_2O$ entsprechen; bei 103—104° getrocknet, zeigt die Verbindung die Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_{16}$, bei 110—112° getrocknet: $C_{36}H_{62}O_{31}$. Sie schmeckt sehr schwach süsslich, löst sich sehr leicht in Wasser, ist rechtsdrehend ($[\alpha]_D$ in 9procentiger wässriger Lösung = + 148°), reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und liefert bei der Hydrolyse *d*-Galactose, *d*-Fructose und *d*-Glucose.

III. Die nicht zuckerähnlichen Polysaccharide.

Die in dem vorigen Abschnitt als „zuckerähnliche Polysaccharide" zusammengefassten Anhydride der einfachen Zuckerarten, deren Molecüle eine verhältnissmässig geringe Zahl von Monosaccharidresten vereinigt enthalten, verdienen das Prädicat „zuckerähnlich" insofern, als sie in Wasser leicht löslich und krystallisirbar sind und süssen Geschmack besitzen.

Ihnen kann eine Gruppe von Substanzen gegenüber gestellt werden, welche sich als Polysaccharide ebenfalls dadurch erweisen, dass sie durch hydrolytische Spaltung in Monosaccharide zerlegt werden können, welche in ihren äusseren Eigenschaften aber durchaus nicht mehr an die einfachen Zuckerarten erinnern; sie besitzen kaum noch Krystallisationsfähigkeit, wenigstens nicht in gewöhnlichem Sinne; zum Theil sind sie nur amorph erhalten worden, zum Theil in sogenannten „Sphärokrystallen" — krystallinische Aggregate von knollig-rundlichen Formen, die aus radial gestellten, nach einem gemeinschaftlichen Centrum zusammenlaufenden Elementen zusammengesetzt sind; sie zeigen keinen süssen Geschmack mehr, sind zum Theil allerdings in Wasser noch löslich, zum Theil aber quellen sie auch nur in heissem Wasser auf oder sind ganz wasserunlöslich.

Zu dieser Gruppe der „nicht zuckerähnlichen Polysaccharide" gehören Substanzen von grösster physiologischer Bedeutung: die Stärke und Cellulose, die Gummiarten und Pflanzenschleime.

Entsprechend der hohen Wichtigkeit, welche diese Stoffe für den Lebensprocess der Pflanzen besitzen, sind sie Gegenstand sehr zahlreicher Untersuchungen gewesen. Wenn trotzdem unsere Kenntniss dieser Gruppe noch weit davon entfernt ist, einen klaren Ueberblick zu ermöglichen, wenn in vielen Punkten auch heute noch selbst über die chemische Individualität von manchen überaus wichtigen Stoffen divergente Ansichten herrschen, so liegt dies einerseits an den experimentellen Schwierigkeiten, welche stets mit der Bearbeitung amorpher Substanzen verknüpft sind, andererseits daran, dass erst die neueste Zeit Klarheit

---

[1] v. PLANTA u. E. SCHULZE, Ber. **23**, 1692 (1890); **24**, 2705 (1891). Landwirthsch. Versuchs-Stationen **40**, 281 (1892); **41**, 123 (1892). — E. SCHULZE, Ber. **25**, 2215 (1892). — STROMER u. STIFT, Ber. **25c**, 386 (1892). — WINTERSTEIN, Landwirthsch. Versuchsstat. **41**, 380 (1892).

über die Natur der einfachen Zuckerarten verbreitet hat, deren genaue Kenntniss ja natürlich eine unumgängliche Vorbedingung für die Aufklärung der complexeren Polysaccharide bildet. Es ist zu erwarten, dass die Erfolge, welche man neuerdings bei der Bearbeitung der Monosaccharide erzielt hat, nun auch bald ihre Wirkung auf die Förderung unserer Kenntnisse im Gebiet der complicirten Polysaccharide äussern werden.

Einstweilen können wir über die Natur der nicht zuckerähnlichen Kohlenhydrate — abgesehen von der Beschreibung ihrer Eigenschaften — nicht viel mehr angeben, als sich aus der Untersuchung ihrer hydrolytischen Spaltung — ihrer „Verzuckerung" — ergiebt: wir erfahren dadurch, welche Monosaccharidreste die einzelnen anhydridartig verknüpften Glieder ihrer Molecüle bilden. Ueber die Art der Verknüpfung können wir nichts Bestimmtes aussagen; ja selbst bezüglich der Zahl der in einem Molecül vereinigten Monosaccharidreste müssen wir uns einstweilen mit unbestimmten Vermuthungen begnügen; ein sicher begründetes Urtheil über die Moleculargrösse dieser complicirteren und jedenfalls sehr hoch molecularen Kohlenhydrate kann zur Zeit nicht abgegeben werden.

Man bezeichnet gegenwärtig diese complexeren Kohlenhydrate zuweilen mit Namen, welche die Natur der bei der Hydrolyse entstehenden Zuckerarten andeuten, z. B. Xylan, Galactan, Pentosane, Galacto-Araban etc.

Versuche zur Anwendung der kryoskopischen Moleculargewichtsbestimmung[1] sind an einigen dieser Kohlenhydrate (Inulin, Phleïn, Dextrin etc.) in wässriger Lösung gemacht worden; selbst bei sehr grossen Concentrationen sind nur sehr geringe Gefrierpunktsdepressionen gefunden, und insofern können die Beobachtungen zur Bestätigung dafür dienen, dass wir es hier mit sehr hoch molecularen Verbindungen zu thun haben; doch sind die beobachteten Depressionen eben so gering und daher so abhängig von unvermeidlichen Versuchsfehlern, dass man sie kaum mit Vertrauen einer auch nur approximativen Berechnung des Moleculargewichts zu Grunde legen kann.

Die Gegenwart von alkoholischen Hydroxylgruppen giebt sich auch bei diesen complicirteren Polysacchariden durch die Fähigkeit zur Bildung von Salpetersäure- und Essigsäure-Estern kund.

A. Stärke und ähnliche Kohlenhydrate.

Stärke[2] $(C_6H_{10}O_5)_x$ (Amylum) — eine Substanz, welche man in den verschiedensten Organen des Pflanzenkörpers in Form von Körnchen,

[1] Brown u. Morris, Journ. Soc. **55**, 462 (1889). — Ekstrand u. Mauzelius, Cöthener Chem.-Ztg. **1889**, 1302, 1337.

[2] Vgl. Tollens, Handbuch, S. 165 ff. — Frank, Lehrbuch der Botanik I, S. 48 ff. (Leipzig, 1892). — Vgl. ferner: Jb. **1887**, 2262—2266. — Brown u. Morris, Journ. Soc. **55**, 449, 465 (1889). — Wohl, Ber. **23**, 2101 (1890). — Scheibler u. Mittelmeier, ebenda, 3060, 3473. — Zulkowsky, ebenda, 3295. — Flourens, Compt. rend. **110**, 1204 (1890). — Lintner, Ztschr. f. angew. Chemie **1890**, 546. Cöthener Chem.-Ztg. Repert. **1892**,

die organisirte Structur besitzen, findet; schon beim Assimilationsprocess (vgl. S. 401) sieht man sie im Chlorophyllkorn entstehen; die durch den Assimilationsprocess gebildete Stärke wandert in gelöster Form aus den assimilirenden Organen in andere Gewebetheile. Sie wird dann als Bildungsstoff zum Aufbau der Pflanzensubstanz entweder sogleich benutzt; oder wenn der Verbrauch zum Zwecke des Wachsthums der Pflanze gegen die gerade erzeugte Kohlenhydratmenge zurückbleibt, so lagert sich zumeist der Kohlenhydratvorrath wieder in Form von Stärke als „Reservestoff" — als Material für künftige Vegetationsperioden — ab; so finden wir Stärke besonders reichlich in vielen Knollen, Wurzeln und Samen, welche daher auch zur Gewinnung der Stärke (vgl. S. 940) dienen.

Die Form und Grösse der Stärkekörner ist sehr wechselnd je nach ihrem Vorkommen; Kartoffelstärke z. B. bildet ovale Körnchen von durchschnittlich 0·07 mm Grösse, enthält aber auch grössere Körnchen (bis zu 0·1 mm); Weizenstärke dagegen enthält hauptsächlich kreisrunde Körnchen, einerseits kleinere von 0·005—0·007 mm Durchmesser, andererseits grössere von 0·02—0·04 mm, während Körnchen von mittlerer Grösse verhältnissmässig selten sich darin finden. Die Stärkekörner zeigen häufig eine deutliche und charakteristische, durch die ungleichmässige Vertheilung von Wasser und Stärkesubstanz bedingte Schichtung um einen im Inneren befindlichen Kern; bei den Kartoffelstärkekörnern liegt dieser Kern meist nach dem schmäleren Ende hin verschoben, und die Schichtung ist daher excentrisch, während bei den Weizenstärkekörnern der Kern in der Mitte liegt, und die Schichtung concentrisch ist[1]. Im polarisirten Licht zeigen die Stärkekörner ein schwarzes Kreuz und erweisen sich dadurch als doppeltbrechend.

Die Frage, ob die Stärkekörner aus einer einheitlichen Substanz oder aus verschiedenen Substanzen bestehen, ist vielfach erörtert worden. Wenn man Stärke mit kalten verdünnten Säuren oder diastatischen Fermenten behandelt, so geht sie grösstentheils in Lösung; ein kleinerer Theil bleibt ungelöst zurück. Diese Erscheinung wurde von C. Nägeli dadurch erklärt, dass in den Stärkekörnern neben der eigentlichen, als „Granulose" bezeichneten Stärkesubstanz eine widerstandsfähigere Substanz — die „Stärkecellulose" — angenommen wurde. Neuere Untersuchungen haben indess wahrscheinlich gemacht, dass jener Rückstand nicht eine ursprünglich vorhandene Substanz, sondern ein durch Fermente oder Säuren entstehendes Umwandlungsprodukt darstellt, das sich

S. 15. — Rouvier, Compt. rend. **114**, 128 (1891). — Villiers, Compt. rend. **112**, 435, 536 (1891); **113**, 144 (1891). — Toth, Cöthener Chem.-Ztg. **1891**, 1523, 1583. — Prior, Ztschr. f. angew. Chemie **1892**, 317. — Mühlhäuser, Cöthener Chem.-Ztg. Repert. **1892**, 190. — Lintner, ebenda, 161. — Bial, Ber. **25c**, 647, 912 (1892). — Röhmann, Ber. **25c**, 647 (1892). Ber. **25**, 3654 (1892). — Schifferer, Cöthener Chem.-Ztg., Repert. **1892**, 336. — v. Asbóth, Cöthener Chem.-Ztg. **1892**, 1517, 1560.

[1] Ueber den feineren Bau der Stärkekörner vgl. Bütschli, Verhandlungen d. naturhist.-medic. Vereins zu Heidelberg. N. F. Bd. V, 89 (1893).

unter besonderen physiologischen Verhältnissen auch schon in den Stärkekörnern selbst anhäufen kann.

Die elementare Zusammensetzung der Stärke entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$, die aber sicher keine Molecularformel ist, sondern noch mit einem zur Zeit nicht sicher bekannten Factor zu multipliciren ist. Aus Beobachtungen über die Zusammensetzung der Alkaliverbindungen der Stärke und der Jodstärke (vgl. unten) kann man folgern, dass dieser Factor mindestens gleich vier — der Formel $C_{24}H_{40}O_{20}$ entsprechend — ist; doch werden von manchen Autoren — und wohl mit gutem Grunde — viel grössere Formeln mit mehr als 100 C-Atomen für wahrscheinlich gehalten[1]. Auch ist es wohl nicht ganz ausgeschlossen, dass die Stärke entsprechend der allgemeinen Formel der einfacheren Polysaccharide $n(C_6H_{12}O_6) - (n-1)H_2O$ (vgl. S. 915) zusammengesetzt ist, also etwa statt der Formel $C_{24}H_{40}O_{20}$ die Formel $C_{24}H_{42}O_{21}$ besitzt.

Stärke enthält im lufttrockenen Zustand 10—20 % Wasser; durch vorsichtiges Trocknen bei allmählich auf 100—110° erhöhter Temperatur wird sie wasserfrei. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich. Beim Erwärmen mit Wasser quellen die Stärkekörner auf, platzen und bilden den sogenannten „Stärkekleister“ — eine schleimige, filtrirbare Lösung, bei deren Filtration indess immer eine gallertartige Masse zurückbleibt. Behandelt man ungelatinirte Stärke mit kalter verdünnter Mineralsäure nicht zu lange Zeit (vgl. Amylodextrin, S. 929) — einige Tage —, so verwandelt sie sich in „lösliche Stärke“, welche sich in heissem Wasser ohne Kleisterbildung auflöst[2].

Stärke ist besonders charakterisirt durch die blaue Färbung, welche sie mit Jod liefert, und kann durch diese schöne Reaction, die bekanntlich auch als Indicator bei wichtigen titrimetrischen Bestimmungen („Jodometrie“) benutzt wird, leicht erkannt werden. Die Färbung beruht auf der Bildung der „Jodstärke“ — einer Verbindung, welche einen Jodgehalt von etwa 18 % Jod besitzt, und zu deren Bildung vielleicht nicht ausschliesslich freies Jod, sondern daneben in geringem Betrage auch Jodwasserstoffsäure oder eines ihrer Salze nothwendig ist.

Durch Verreiben der Stärke mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte entstehen Stärkeschwefelsäuren, durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure Salpetersäureester (Nitrostärke), durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid Acetylderivate.

Die wichtigste Umwandlung der Stärke ist der Process ihrer hydrolytischen Spaltung — ihre Verzuckerung. Ueber die Endprodukte dieses Processes, welcher täglich in den Spiritusbrennereien (vgl. S. 173) und

---

[1] Wenn indess Brown u. Morris (Journ. Soc. **55**, 473 [1889]) auf Grund einer kryoskopischen Moleculargewichtsbestimmung des Dextrins (vgl. S. 929) und auf Grund ihrer Anschauungen über das Verhältniss von Stärke zu Dextrin die ungeheuerliche Molecularformel $C_{1200}H_{2000}O_{1000}$ aufstellen, so geht diese Annahme doch wohl weit über den Bereich des Wahrscheinlichen hinaus.

[2] Darstellung der löslichen Stärke vgl. Lintner, J. pr. [2] **34**, 381 (1886).

Bierbrauereien in grösstem Massstab ausgeführt wird und Gegenstand zahlreicher sorgsamer Untersuchungen gewesen ist, herrscht kein Zweifel mehr; über seinen Verlauf dagegen ist man noch immer nicht zu unbestrittenen Resultaten gekommen.

Es kann als festgestellt gelten, dass bei der Verzuckerung durch Erhitzen mit verdünnten Säuren als einziges Monosaccharid die *d*-Glucose gebildet wird. Im Gegensatz zu der ein Monosaccharid erzeugenden Säureverzuckerung bleibt die Hydrolyse durch Diastase unvollständig: sie lässt, wie schon S. 919—920 erwähnt, Disaccharide — Maltose und Isomaltose — entstehen. Ein anderes ungeformtes Ferment — die Glycase, von welcher grosse Mengen im Mais enthalten zu sein scheinen, geringe Mengen aber auch in Gerste und Weizen sich finden, — vermag dagegen die Stärke in *d*-Glucose zu verwandeln. Auch das Serum des Bluts und der Lymphe enthält ein Enzym, das Stärke zu *d*-Glucose verzuckert.

Unter Einhaltung geeigneter Bedingungen kann man durch verdünnte Säuren Stärke fast quantitativ in Traubenzucker überführen. Unter anderen Bedingungen aber erhält man neben dem Zucker gummiartige Körper — „Dextrine“ (vgl. S. 929) —, welche als Zwischenprodukte bei dem Zerfall des Stärkemolecüls in Zuckermolecüle aufgefasst werden. Derartige Dextrine entstehen ferner stets in beträchtlicher Menge neben Zucker bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke. Ueber die Individualität dieser dextrinartigen Zwischenprodukte sind die Ansichten noch sehr getheilt, ebenso über die Frage, ob bei der Spaltung des Stärkemolecüls gleichzeitig Zuckermolecüle und complicirtere Dextrinmolecüle, die dann ihrerseits wieder successive in Zuckermolecüle und einfachere Dextrinmolecüle zerfallen, gebildet werden, oder ob andererseits die Stärke zuerst in Dextrin verwandelt wird, welches allmählich sich hydratisirend Zucker liefert. Bei der Verzuckerung durch Säuren hat man auch zu berücksichtigen, dass das Dextrin theilweise durch „Reversion“ wieder aus schon abgespaltenem Zucker entstanden sein kann (vgl. S. 916, 930). — Erwähnt sei noch, dass auch durch Erhitzen in Glycerinlösung ein Abbau des Stärkemolecüls bewirkt werden kann.

Lichenin[1] $(C_6H_{10}O_5)_x$ ist ein in kaltem Wasser schwer lösliches, gallertartiges Kohlenhydrat, welches aus isländischem Moos erhalten werden kann; es giebt mit Jod keine Färbung; bei gemässigter Hydrolyse durch Säuren liefert es dextrinartige Produkte, welche im Gegensatz zu dem rechtsdrehenden Stärkedextrin inactiv sind; bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Traubenzucker.

Inulin[2] $(C_6H_{10}O_5)_x + H_2O$ findet sich in gelöster oder aufgequollener Form in vielen Compositen und spielt in diesen Pflanzen die Rolle eines

[1] Tollens, Handbuch, S. 198. — Hönig u. Schubert, Monatsh. **8**, 452 (1887).

[2] Tollens, Handbuch, S. 199 ff. — Vgl. ferner: Hönig u. Schubert, Monatsh. **8**, 529 (1887). — Brown u. Morris, Journ. Soc. **55**, 463 (1889). — Ekstrand u. Mauzelius, Cöthener Chem.-Ztg. **1889**, 1337. — Wohl, Ber. **23**, 2105 (1890). — Tanret, Compt. rend. **116**, 514 (1893). Bull. [3] **9**, 200 (1893).

Reservestoffs, ähnlich wie bei anderen Pflanzen die Stärke; man gewinnt es am besten aus Georginenknollen. Es stellt ein weisses Pulver dar, welches aus kleinen doppeltbrechenden Sphärokrystallen besteht, ist in warmem Wasser sehr leicht löslich, scheidet sich aus der Lösung langsam wieder ab, rascher durch Gefrieren der Lösung oder durch Alkoholzusatz, dreht links, giebt mit Jod keine Färbung und wird von Diastase kaum verändert. Erhitzt man es für sich oder in Glycerinlösung, so erhält man dextrinartige Produkte. Durch verdünnte Säuren wird es viel leichter hydrolysirt als Stärke und liefert hierbei die *d*-Fructose, soweit bekannt, als alleiniges Monosaccharid; es beruht hierauf die bequemste Methode zur Darstellung der *d*-Fructose (S. 901). Inulin scheint nicht ein der Stärke entsprechend zusammengesetztes Anhydrid des Fruchtzuckers zu sein, sondern eine einfachere Constitution zu besitzen.

Triticin, Phleïn (Irisin) und **Graminin** sind inulinähnliche Kohlenhydrate[1], welche in verschiedenen monokotylen Pflanzen als Reservestoffe gefunden sind. Sie besitzen, bei 100° getrocknet, eine der Formel $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ entsprechende Zusammensetzung, bilden doppeltbrechende Sphärokrystalle, sind in kaltem Wasser ziemlich löslich, bläuen Jod nicht, sind linksdrehend und liefern bei der Verzuckerung *d*-Fructose.

Glykogen[2], $(C_6H_{10}O_5)_x$ oder vielleicht $(C_6H_{10}O_5)_x + H_2O$, ist ein stärkeähnliches Kohlenhydrat, welches im thierischen Organismus verbreitet ist. Es findet sich in den Muskeln (bis zu 0·6—0·7 %) und verschwindet darin während der Arbeit oder beim Hungern; besonders reichlich ist es in der Leber gesunder Thiere aufgespeichert, namentlich nach Genuss von stärkehaltiger und zuckerhaltiger Nahrung; es ist der Reservestoff, in welchen der thierische Organismus die überschüssig zugeführten Kohlenhydrate verwandelt, um bei später zu verrichtenden Functionen wieder daraus durch Spaltung Zucker zu erzeugen und dem Blute zuzuführen. Glykogen findet sich in fast allen embryonalen Geweben, ferner in den Austern und anderen Wirbellosen, auch in vielen Pilzen, endlich in dem aus fast reinem Protoplasma bestehenden Aethalium septicum. Es ist ein weisses amorphes Pulver, das in warmem Wasser leicht zu einer opalisirenden Flüssigkeit löslich ist, aus der Lösung durch Alkohol wieder gefällt wird; die Lösung färbt sich mit Jod roth bis braun und ist sehr stark rechtsdrehend. Durch diastatische Fermente und durch Säuren wird Glykogen gespalten unter Bildung von Dextrinen, Maltose bezw. *d*-Glucose.

Näheres über die physiologische Bedeutung von Stärke und Glykogen vgl. in den Kapiteln des Anhangs zu Band II.

[1] Tollens, Handbuch, S. 206. — Ekstrand u. Johanson, Ber. **20**, 3310 (1887); **21**, 594 (1888). — Wallach, Ber. **21**, 396 (1888). — Ekstrand u. Mauzelius, Cöthener Chem.-Ztg. **1889**, 1302, 1337.

[2] Tollens, Handbuch, S. 192. — Bunge, Lehrbuch der physiol. u. pathol. Chemie (Leipzig 1889), S. 339 ff. — Vgl. ferner: S. Fraenkel, Cöthener Chem.-Ztg. Repert., **1892**, 212. — Huppert, ebenda, 367.

B. Dextrine und Gummiarten.

Dextrine aus Stärke[1]. Die Bildung dieser Substanzen aus Stärke durch die Einwirkung von Säuren, von Diastase oder auch durch Erhitzen für sich ist schon S. 927 besprochen. Es sind wahrscheinlich verschiedene Dextrine zu unterscheiden, die sich je nach den Bedingungen der hydrolytischen Spaltung bilden; die einzelnen, von einigen Autoren angenommenen Dextrinarten, wie Erythrodextrin, Achroodextrin, Maltodextrin werden indess nicht allgemein als bestimmte chemische Individuen anerkannt und seien daher hier nicht speciell beschrieben. In krystallinischer Form ist ein nach sehr langer (monatelanger bis jahrelanger) Einwirkung von kalter, verdünnter Mineralsäure auf Stärke zurückbleibendes Produkt — das Amylodextrin — isolirt; es löst sich in warmem Wasser, und durch Ausfrieren seiner wässrigen Lösung erhält man es in Sphärokrystallen.

Die Dextrine sind in Wasser löslich und werden aus der Lösung durch Alkohol ausgefällt; sie sind stark rechtsdrehend, geben mit Jod theils keine Färbung, theils Rothfärbung und liefern bei der Hydrolyse Traubenzucker. Sie sind nicht direct gährungsfähig, werden aber bei Gegenwart von Diastase durch Hefe mit vergohren (vgl. S. 173).

Bezüglich der chemischen Natur des durch Säurewirkung aus Stärke erhältlichen, von Zucker völlig befreiten Dextringemisches ist neuerdings festgestellt, dass es aus Polysacchariden von Aldehydcharakter besteht bezw. solche Körper enthält. Denn es wird durch Erhitzen mit Kalilauge gelb bis braun gefärbt, reducirt FEHLING'sche Lösung und liefert beim Digeriren mit Phenylhydrazin in der Kälte einen weissen amorphen Körper, welcher ca. 1 $^0/_0$ Stickstoff enthält, bei der Behandlung mit rauchender kalter Salzsäure wieder Phenylhydrazin abspaltet und demnach vermuthlich ein Hydrazongemenge darstellt; es wird ferner durch nascirenden Wasserstoff in ein Produkt verwandelt, das FEHLING'sche Lösung nicht mehr reducirt, von Kalilauge nicht mehr gelb gefärbt wird, aber durch Einwirkung starker Säuren wieder eine FEHLING'sche Lösung stark reducirende Flüssigkeit liefert; es geht andererseits durch Oxydation mit Bromwasser in ein Produkt von saurer Natur über, welches Lackmus röthet, aus kohlensaurem Kalk Kohlensäure entwickelt und, für sich FEHLING'sche Lösung nicht reducirend, nach vorherigem Erhitzen mit einer Mineralsäure starkes Reductionsvermögen annimmt (SCHEIBLER u. MITTELMEIER).

---

[1] TOLLENS, Handbuch, S. 173—178, 187—189. — BROWN u. MORRIS, Journ. Soc. **55**, 449, 466 (1889). — SCHEIBLER u. MITTELMEIER, Ber. **23**, 3068 (1890). — VILLIERS, Compt. rend. **112**, 435 (1891). — PETIT, Compt. rend. **114**, 76 (1892). — PRIOR, Ztschr. f. angew. Chem. **1892**, 315. — LINTNER, ebenda, 328. — RÖHMANN, Ber. **25**, 3656 (1892). — SCHIFFERER, Cöthener Chem.-Ztg. Repert. **1892**, 336.

Dextrine aus Monosacchariden[1]. Aus einigen Hexosen sind durch Erwärmen mit verdünnten Säuren („Reversion", vgl. S. 916) Dextrine gewonnen, bisher aber wohl kaum in einheitlichem Zustand erhalten worden.

Natürliche Gummiarten, Pflanzenschleime und ähnliche Kohlenhydrate[2]. Als Gummiarten bezeichnet man gewisse Pflanzenprodukte, welche zuweilen in compacter Form als amorphe durchscheinende Massen zur Ausscheidung gelangen (wie Gummi arabicum) oder durch verdünnte Alkalien aus Pflanzentheilen ausgezogen und aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure und Alkohol niedergeschlagen werden können (wie Holzgummi aus verschiedenen Hölzern). Die eigentlichen Gummiarten sind in Wasser löslich zu einer dicklichen, filtrirbaren, klebenden Lösung; aus dieser Lösung werden sie durch Alkohol wieder gefällt; sie reduciren nicht Fehling'sche Lösung und werden durch Erhitzen mit Säuren in Monosaccharide gespalten. Aehnliche Produkte, welche aber in Wasser nur theilweise löslich sind, zum grössten Theil in Wasser lediglich aufquellen, werden als „Pflanzenschleime" von den Gummiarten unterschieden. In den Gummiarten begegnen wir zum ersten Mal Polysacchariden, welche bei der Hydrolyse nicht nur Hexosen, sondern auch häufig und reichlich Pentosen liefern (vgl. S. 891—894); dienen doch Gummiarten stets als Ausgangsmaterialien für die Gewinnung der *l*-Arabinose und Xylose. Von Hexosen ist als hydrolytisches Spaltungsprodukt der Gummiarten namentlich häufig *d*-Galactose nachgewiesen worden, und in Uebereinstimmung damit liefern viele Gummiarten durch Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure.

Arabinsäure — bisher wohl kaum als einheitliche Substanz dargestellt — bildet in Form von sauren Calcium-, Kalium- etc. -Salzen den Hauptbestandtheil des „Gummi-arabicum". Als „arabisches Gummi" kommen die durch Eintrocknen erhärteten Ausschwitzungen verschiedener tropischer Acacia- und Mimosaarten in den Handel; es enthält etwa 3 % Asche und löst sich leicht in Wasser; aus dieser Lösung erhält man die Arabinsäure nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Ausfällen mit Alkohol als farblose, amorphe Substanz. Sie reagirt schwach sauer, treibt aus Carbonaten Kohlensäure aus und liefert bei der Hydrolyse Galactose, Arabinose, Arabinon (S. 915 Anm.). Auch aus Rübenmark kann Arabinsäure (Metapectinsäure) abgeschieden werden. — Neuerdings sind die Säuren der rechtsdrehenden **Geddagummi**-Sorten von O'Sullivan

---

[1] Grimaux u. Lefèvre, Compt. rend. **103**, 146 (1886). — Wohl, Ber. **23**, 2094, 2096 (1890).

[2] Tollens, Handbuch, S. 207—224. — Frank, Lehrbuch der Botanik I, S. 620 (Leipzig 1892). — R. W. Bauer, Jb. **1888**, 2325. — Wheeler u. Tollens, Ann. **254**, 320 (1889). — Stone, Ber. **23**, 2574 (1890) — E. Schulze, Ber. **24**, 2285 (1891); **25**, 2213 (1892). Ztschr. f. physiol. Chem. **16**, 430 (1892). Landwirthsch. Versuchsstationen, **41**, 207 (1892). — O'Sullivan, Journ. Soc. **59**, 1024 (1891). — C. Schulze u. Tollens, Landwirthsch. Versuchs-Stationen, **40**, 367 (1891). — Béchamp, Bull. [3] **7**, 587 (1892). — Garros, ebenda, 625. — v. Lippmann, Ber. **23**, 3564 (1890). — Lintner, Ztschr. f. angew. Chemie **1890**, 520. — Lintner u. Düll, Ztschr. f. angew. Chemie, **1891**, 538. — Winterstein, Ztschr. f. physiol. Chemie **17**, 381 (1892). Landwirthsch. Versuchsst. **41**, 375 (1892). — Guichard, Bull. [3] **9**, 19 (1893).

eingehend untersucht, besonders in Bezug auf den stufenweisen Abbau durch Hydrolyse. Es hat sich herausgestellt, dass bei der Hydrolyse zunächst die Arabinosegruppen abgespalten werden, und aus den verschiedenen in den natürlichen Gummiarten vorkommenden Säuren als Zwischenprodukt die Trigalactangeddinsäure erhalten wird, welcher die Formel $3C_{12}H_{20}O_{10}, C_{23}H_{32}O_{19}$ zugeschrieben wird, und welche bei weiterer Hydrolyse in Galactose und die stark rechtsdrehende Geddinsäure $C_{23}H_{38}O_{22}$ zerfällt:

$$3C_{12}H_{20}O_{10}, C_{23}H_{32}O_{19} + 9H_2O = C_{23}H_{38}O_{22} + 6C_6H_{12}O_6.$$

Aehnliche Resultate hatten sich bei der Hydrolyse des linksdrehenden arabischen Gummis ergeben; man erhält beim Abbau desselben eine der Geddinsäure isomere Säure $C_{23}H_{38}O_{22}$, welche aber im Gegensatz zur Geddinsäure gar nicht oder nur schwach optisch activ ist.

Holzgummi (Xylan, vgl. S. 924) — namentlich in Laubhölzern in grösserer Menge vorkommend, neuerdings den Hemicellulosen (vgl. S. 934) zugerechnet — liefert bei der Hydrolyse Xylose, **Kirschgummi** — das Gummi der Kirschen und Mandelbäume — reichlich *l*-Arabinose, **Pfirsichgummi,** welches infolge von Verletzung der Rinde des Pfirsichbaums abgeschieden wird, liefert zugleich Arabinose und Galactose; **Gerstengummi** — ein halblöslicher Gummikörper, welcher einen wesentlichen Bestandtheil der sogenannten stickstofffreien Extractstoffe bei Cerealien auszumachen scheint, — liefert Galactose und Xylose.

Bassorin wird der in Wasser nur aufquellende Bestandtheil der Pflanzenschleime genannt.

Galactane sind einige gummiähnliche Kohlenhydrate genannt, welche in Leguminosen, besonders Lupinensamen, ferner im Waschwasser vom Scheidekalk der Rübenzuckerfabriken gefunden sind, und bei der Verzuckerung Galactose (eventuell neben anderen Monosacchariden) liefern.

Als **Pektinstoffe**[1] werden gewisse in Früchten (Aepfeln, Birnen) und fleischigen Wurzeln (Rüben, Möhren) sich findende Substanzen bezeichnet, welche durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gallertartig gefällt werden, und auch beim Einkochen ihrer Lösungen Gallerten liefern können. Sie scheinen den Kohlenhydraten nahe zu stehen oder vielleicht auch zu ihnen zu gehören.

C. Cellulose und andere Kohlenhydrate der Zellmembranen.

Cellulose[2] $(C_6H_{10}O_5)_x$ (Zellstoff) ist die Bezeichnung für das Kohlenhydrat (bezw. Kohlenhydratgemenge, vgl. S. 933), welches einen Hauptbestandtheil der Zellwandungen bildet, in warmen verdünnten Säuren unlöslich, in Kupferoxydammoniak dagegen löslich ist; über nahestehende, durch verdünnte Säuren auflösbare Kohlenhydrate der Zellwandungen vgl. S. 934. In ganz jungem Zustand bestehen die Membranen der Zellen

---

[1] Tollens, Handbuch, S. 242.

[2] Tollens, Handbuch, S. 224 ff. — Guignet, Compt. rend. **108**, 1258 (1889). — E. Schulze, Ber. **23**, 2579 (1890); **24**, 2279 (1891). — Lifschütz, Ber. **24**, 1186 (1891). — Will, Ber. **24**, 400 (1891). — Winterstein, Ztschr. f. physiol. Chem. **17**, 391 (1892). Landwirthsch. Versuchsst. **41**, 383 (1892). — E. Schulze, Ztschr. f. physiol. Chem., **16**, 411 (1892). — Guichard, Bull. [3], **7**, 558 (1892). — C. Schulze u. Tollens, Landwirthschaftl. Versuchsstat., **40**, 378 (1892). — Cross u. Bevan, Journ. Soc., **57**, 1 (1890). Ber. **24**, 1772; **24c**, 401 (1891); **25c**, 432 (1892). — Lindsey u. Tollens, Ann. **267**, 370 (1891). — Wiesner, Monatsh. **13**, 384, 390 (1892). — Cross, Bevan u. Beadle, Ber. **26**, 1090 (1893).

aus fast reiner Cellulose; in älteren Organen ist die Cellulose der Zellwände von „incrustirenden Substanzen“ durchwachsen. Die Cellulose zeigt in den Pflanzentheilen organisirte Structur. Bezeichnend für die Widerstandsfähigkeit der Cellulose ist der Umstand, dass man sie noch in Braunkohlen und Steinkohlen nachweisen kann.

Man benutzt zur Darstellung der Cellulose (technische Darstellung vgl. S. 942) Materialien, welche von der Natur oder der Industrie geliefert werden und schon zum grössten Theil aus Cellulose bestehen: z. B. Baumwolle, leinene Lumpen, schwedisches Filtrirpapier. Da Cellulose in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist und von schwachen Reagentien nicht verändert wird, so unterwirft man diese Materialien behufs Entfernung der begleitenden Stoffe einer successiven Extraction mit Wasser, Alkohol, Aether, verdünntem Alkali, verdünnter Salzsäure und Flusssäure und erhält als Rückstand nun reine Cellulose. In ähnlicher Weise verfährt man bei agriculturchemischen Arbeiten zur quantitativen Bestimmung der Cellulose in Pflanzentheilen (Henneberg's „Weender Rohfaser-Bestimmung“) und zur Darstellung von Cellulose aus solchen Pflanzentheilen, welche neben Cellulose noch grössere Mengen anderer Substanzen enthalten; zur Entfernung der incrustirenden Substanzen digerirt man häufig auch noch mit „F. Schulze's Reagens“ — ein Gemisch von verdünnter Salpetersäure mit Kaliumchlorat — in der Kälte.

Die Eigenschaften der Cellulose sind meist an dem aus Baumwolle gewonnenen Präparat festgestellt; es ist nicht unwahrscheinlich, dass Cellulose verschiedener Herkunft abweichendes Verhalten zeigt, dass es verschiedene Cellulosen giebt (vgl. S. 933).

Cellulose ist, wie schon erwähnt, in den üblichen Lösungsmitteln und in verdünnten Säuren sowie Alkalien unlöslich. Ein specifisches Lösungsmittel für Cellulose ist das sogenannte „Schweitzer'sche Reagens“ — eine Lösung von Kupferoxydammoniak; aus diesem Lösungsmittel wird die Cellulose durch Säuren und Salze wieder ausgefällt und bildet nun nach dem Waschen mit Alkohol ein weisses amorphes Pulver.

Die Zusammensetzung der Cellulose entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$; das Moleculargewicht ist zweifellos ein sehr hohes, da Cellulose ihren Eigenschaften nach jedenfalls als ein Zuckeranhydrid von bedeutend complexerer Structur aufgefasst werden muss, als es in der Stärke vorliegt.

Beim Verreiben von Cellulose mit concentrirter Schwefelsäure bilden sich Schwefelsäureester, welche in wässriger Lösung leicht zerfallen. Durch kalte Schwefelsäure von 50° B. wird Cellulose in „colloïdale Cellulose“ verwandelt, welche mit Wasser eine etwas milchige, leicht filtrirbare Lösung bildet, aus der die colloïdale Cellulose durch sehr geringe Mengen von Säuren oder Salzen gefällt wird; durch kurze Einwirkung von stärkerer Schwefelsäure wird die colloïdale Cellulose in Wasser unlöslich. Löst man Cellulose in concentrirter Schwefelsäure und fügt bald Wasser zu, so wird eine gallertartige Substanz gefällt,

welche, so lange sie noch mit der Säure in Berührung ist, ähnlich der Stärke sich mit Jod blau färbt und zur Andeutung dieses der Stärke ähnlichen Verhaltens zuweilen mit dem Namen „Amyloïd" bezeichnet wird; daher wird Cellulose, die mit Jodlösung getränkt ist, durch concentrirte Schwefelsäure blau gefärbt (Reaction auf Cellulose; ebenso wirkt auch eine mit Jodkalium und Jod versetzte Chlorzinklösung). Von den Veränderungen der Cellulose durch concentrirte Schwefelsäure macht man für die Darstellung des „Pergamentpapiers" Gebrauch: ungeleimtes Papier wird rasch durch starke Schwefelsäure passirt, dann durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Säure befreit; das Papier ist dadurch viel fester und weniger durchlässig für Flüssigkeiten geworden, indem die Poren zwischen den Papierfasern nun durch colloïdale Cellulose verkittet sind.

Wenn man Cellulose zunächst längere Zeit mit starker Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, darauf mit Wasser verdünnt und längere Zeit am Rückflusskühler kocht, so erhält man, während ein Theil ungelöst bleibt, eine Zuckerlösung. Als Produkt der Verzuckerung entsteht aus Baumwollcellulose lediglich Traubenzucker; ebenso wurde aus der Cellulose des Rothtannenholzes, der Rothkleepflanzen und verschiedener Pflanzensamen Traubenzucker gewonnen; aber neben dem Traubenzucker wurde aus mehreren Cellulosepräparaten — Cellulose aus Kaffeebohnen, Cocos- und Sesamkuchen — in beträchtlicher Menge *d*-Mannose erhalten. Es kommt demnach als celluloseartiger Zellwandbestandtheil nicht nur die gewöhnliche „Glucosocellulose", sondern auch ein Anhydrid der Mannose — die „Mannosocellulose" — vor.

Wenn man Cellulose in starke Salpetersäure oder in ein Gemenge von Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure einträgt, so entstehen je nach den Bedingungen der Einwirkung verschiedene Salpetersäureester der Cellulosen oder Nitrocellulosen, welche sich als Salpetersäureester dadurch erweisen, dass sie bei der Behandlung mit Alkalien wieder Salpetersäure abspalten und bei der Einwirkung von reducirenden Mitteln, wie Schwefelalkalien, Eisenchlorid, ebenfalls unter Abspaltung des Stickstoffs Cellulose regeniren. Wie die Salpetersäureester aller mehratomigen Verbindungen (vgl. S. 585), so sind auch die Nitrocellulosen äusserst explosiv; sie werden als Sprengstoffe (und auch für andere praktische Zwecke) benutzt und werden daher noch in dem Abschnitt über die industrielle Bedeutung der Kohlenhydrate besprochen werden (vgl. S. 944). Eine Trennung der verschieden hoch nitrirten Nitrocellulosen von einander, die freilich kaum zur Abscheidung einheitlicher Individuen führt, lässt sich durch Behandlung mit Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Essigäther bewirken; die Benennung der einzelnen Nitrirungsstufen bezieht man auf die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$, z. B. Cellulosedinitrat $C_{12}H_{18}O_8(O\cdot NO_2)_2$, Cellulosehexanitrat $C_{12}H_{14}O_4(O\cdot NO_2)_6$; über die Stufe des Hexanitrats geht die Nitrirung nicht hinaus.

Aus der Bildung dieser Salpetersäureester, wie auch aus der Bil-

dung von Acetylderivaten und Benzoylderivaten kann man auf die Gegenwart alkoholischer Hydroxylgruppen im Cellulosemolecül schliessen.

Ueber Cellulosegährung durch Bacterien vgl. S. 130.

Hemicellulosen[1]. Als „Hemicellulosen" werden neuerdings von E. SCHULZE Kohlenhydrate der Zellwandungen bezeichnet, welche in Wasser unlöslich sind, durch heisse verdünnte Mineralsäuren aber im Gegensatz zur Cellulose bezw. den Cellulosen sehr leicht unter Verzuckerung in Lösung gebracht werden. Derartige Kohlenhydrate sind namentlich in den Pflanzensamen sehr verbreitet; so wurden sie in den Erbsen, Wicken, Kaffeebohnen, Dattelkernen etc. gefunden. Bei ihrer Verzuckerung werden fast stets mehrere Monosaccharide neben einander erhalten, besonders häufig Galactose und *d*-Mannose, in manchen Fällen auch Arabinose und Xylose.

Pflanzliches Amyloïd[2]. Amyloïd wird ein in vielen Pflanzen nachgewiesener, als Reservestoff fungirender Zellwandbestandtheil genannt, welcher in kaltem Wasser aufquillt, mit kochendem Wasser eine schleimige Lösung bildet und mit Jod schön blaue Färbung liefert; aus der wässrigen Lösung wird es durch Alkohol als farblose, durchsichtige, voluminöse Gallerte gefällt; es dreht stark rechts. Durch Diastase wird es nicht in Zucker übergeführt, leicht dagegen durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, wobei es Galactose und eine Pentose (wahrscheinlich Xylose), daneben vermuthlich auch etwas Traubenzucker und andere Zuckerarten liefert.

Als **Holzsubstanz** oder **Lignin**[3] bezeichnet man die incrustirende Substanz (bezw. das Gemenge von Substanzen), mit welchem die Cellulose im Holz und in verholzten Zellen durchwachsen ist. Bei der Digestion der betreffenden Pflanzentheile mit Säuren und Alkalien bleibt das Gemisch von Cellulose und Lignin (oder vielleicht eine Verbindung von Cellulose und Lignin) — „Rohfaser" (vgl. S. 932) — zurück. Ueber die chemische Natur des Lignins, das jedenfalls nicht zur Gruppe der Kohlenhydrate gehört und hier nur seiner nahen physiologischen Beziehung zur Cellulose wegen erwähnt wird, herrscht noch Unklarheit. Es giebt zwei schöne Farbenreactionen: mit schwefelsaurem Anilin färbt es sich intensiv gelb, mit einer Lösung von Phoroglucin in concentrirter Salzsäure schön roth. Diese Reactionen können zur Prüfung von Papier auf Holzstoff verwendet werden.

Tunicin[4] (thierische Cellulose) ist ein der Pflanzencellulose nahestehender Stoff, welcher in niederen Thieren (Ascidien) vorkommt und bei der Verzuckerung Traubenzucker liefert.

Die Bedeutung der Kohlenhydrate in der Industrie[5].

Unter den Monosacchariden wird in Substanz auf technischem Wege lediglich der **Traubenzucker** gewonnen und zwar durch Hydrolyse der

[1] REISS, Ber. **22**, 609 (1889). — E. SCHULZE, STEIGER u. MAXWELL, Ztschr. f. physiol. Chem. **14**, 227 (1890). — E. SCHULZE, Ber. **22**, 1192 (1889); **24**, 2277 (1891). Ztschr. f. physiol. Chem. **16**, 387 (1892). — TOLLENS, Landwirthschaftl. Versuchsstationen, **40**, 389 (1892). — WINTERSTEIN, Ztschr. f. physiol. Chem. **17**, 376 (1892).

[2] WINTERSTEIN, Ber. **25**, 1237 (1892). Ztschr. f. physiol. Chem. **17**, 353 (1892).

[3] TOLLENS, Handbuch, S. 230. — G. LANGE, Ztschr. f. physiol. Chem. **14**, 15, 217 (1890). — LINDSEY u. TOLLENS, Ann. **267**, 341 (1891).

[4] TOLLENS, Handbuch, S. 238. — WINTERSTEIN, Ber. **26**, 362 (1893).

[5] Der Abschnitt ist von Herrn Dr. EDMUND O. v. LIPPMANN (Halle) freundlichst einer Durchsicht unterzogen worden.

Stärke; seine Bereitung und Verwendung wird daher erst später (S. 941) im Anschluss an die Technik der Stärke besprochen werden. Lösungen, welche Traubenzucker und Fruchtzucker als wesentliche Bestandtheile enthalten, sind die Fruchtsäfte, welche behufs Gewinnung von Traubenwein, Obstwein, Obstbranntwein der alkoholischen Gährung überlassen werden.

Der **Rohrzucker**[1] ist die technisch wichtigste Zuckerart; seine Abscheidung aus pflanzlichen, an Rohrzucker reichen Materialien ist die Aufgabe hoch entwickelter und volkswirthschaftlich bedeutsamer Industrien. Als Ausgangsmaterial dient in den tropischen Ländern das Zuckerrohr, in Europa die Zuckerrübe. Das Vorkommen von krystallisirbarem Zucker in der Rübe und anderen einheimischen Pflanzen war schon 1747 von Marggraf entdeckt; aber erst 1799 wurde die erste Rübenzuckerfabrik von Achard in Schlesien — und zwar damals noch ohne bedeutenden Erfolg — errichtet. Durch Verbesserung der Reinigungsmethoden und der Apparate kam dann die Rübenzuckerindustrie, deren hoher Aufschwung während der Continentalsperre nur ein vorübergehender gewesen war, zuerst in Frankreich gegen Ende der zwanziger Jahre in dauernde Blüthe, etwa 15—20 Jahre später auch in Deutschland. Heute erzeugt Deutschland 1·2 bis 1·3 Millionen Tonnen Rübenzucker — ein Betrag, der etwa 20 % der Weltproduktion an Rohrzucker (5—6 Millionen Tonnen) entspricht. Die Gesammtproduktion an Rohrzucker vertheilt sich zu etwa gleichen Beträgen auf Kolonialzucker (Zucker aus Zuckerrohr) und Rübenzucker. An der Rübenzuckererzeugung sind neben Deutschland namentlich Oesterreich-Ungarn, Frankreich und Russland betheiligt. Deutschland führt fast gar keinen Zucker ein, exportirt dagegen den grösseren Theil seiner Produktion (0·7—0·8 Millionen Tonnen). In Nordamerika[2], England und Italien bildet bisher weder das Zuckerrohr, noch die Zuckerrübe die Grundlage einer Industrie; diese Länder sind daher auf den Import angewiesen.

Seit dem Aufschwung der Rübenzuckerindustrie ist Rohrzucker ein allgemeines Genuss- und Nahrungsmittel geworden. Im deutschen Zollgebiet wurden im Betriebsjahre 1890/91 470253 Tonnen Rohrzucker verbraucht, was pro Kopf der Bevölkerung einen Betrag von 9·5 Kilo ausmacht; noch erheblich höher (25—32 Kilo) wird der Verbrauch in England und in den Vereinigten Staaten geschätzt, in Australien[3] gar auf 45—60 Kilo.

Diese ausserordentliche Bedeutung des Zuckers als Genussmittel hat natürlich die Regierungen zur Besteuerung des Zuckers veranlasst. Seit Jahren steht die Frage über die rationellste Art der Zuckerbesteuerung im Vordergrunde der wirth-

---

[1] Ausführliche Besprechung der Zuckerindustrie vgl. in Ost's Lehrbuch d. techn. Chem. (Berlin 1893), S. 347 ff. — F. Fischer, Handbuch d. chem. Technologie (Leipzig 1893), S. 851 ff.

[2] Vgl. Cöthener Chem. Ztg., Repertorium **1892**, S. 86.

[3] Vgl. Cöthener Chem. Ztg., Repertorium **1892**, S. 223.

schaftspolitischen Discussionen. Deutschland hatte bis vor wenigen Jahren eine reine Materialsteuer, d. h. es erhob die Steuer von dem Rübenquantum, das zur Verarbeitung gelangt; durch dieses Steuerprincip wurde die Industrie veranlasst, ihre Ausbeute aus einem bestimmten Rübenquantum einerseits durch Vervollkommnung der Abscheidungsmethoden, andererseits durch Züchtung möglichst zuckerreicher Rübensorten, so weit es irgend möglich war, zu erhöhen, und hat in beiden Richtungen bedeutende Erfolge erzielt. Diese Bemühungen erhielten noch einen grösseren Anreiz durch die Gewährung der „Ausfuhrvergütungen". Da nämlich nur der im Zollgebiet verbrauchte Zucker besteuert werden sollte, so wurde bei dem Export die Steuer zurückgezahlt und zwar nach Massgabe einer gesetzlich normirten Annahme über die durchschnittliche Zuckerausbeute aus den Rüben. Aber dieser angenommene Ausbeutebetrag (1 : 11·25 in den Jahren 1869—1886, später 1 : 10·15) blieb natürlich infolge jener Bemühungen der Zuckerfabriken hinter dem wirklichen mittleren Ausbeutebetrag (1 : 10·5 im Betriebsjahre 1882/83, 1 : 8·09 im Betriebsjahre 1889/90) immer mehr zurück; der Staat zahlte daher den Zuckerfabriken — namentlich den besser situirten — erheblich mehr an Vergütung bei der Ausfuhr zurück, als sie selbst an Steuer bei der Fabrikation des exportirten Zuckerquantums entrichtet hatten; er gewährte ihnen eine „Exportprämie". Diese Verhältnisse waren zwar für die Entwickelung der Industrie überaus günstig, führten aber, als der Export immer grösser wurde, zum Verfall der Zuckersteuer; während der Reinertrag der letzteren 1873/74 noch 60·6 Millionen Mark betrug, war er 1887/88 auf 6·6 Millionen zurückgegangen. Nach langen parlamentarischen Kämpfen hat sich Deutschland 1888 endlich zu einer Aenderung des Steuersystems entschlossen; es soll fortan nicht mehr die Rübe besteuert, sondern der im Inland zum Consum gelangende Zucker mit einer Verbrauchsabgabe belegt werden. Im Interesse der Zuckerindustrie ist diese Aenderung der Steuerverhältnisse indessen nicht mit einem Schlage durchgeführt, sondern etappenweise. In der Uebergangsperiode, in welcher eine „gemischte" Besteuerung — Materialsteuer und Verbrauchsabgabe — herrschte, wurde zunächst der Steuersatz für Rüben und die Exportvergütung herabgesetzt, die Verbrauchsabgabe schrittweise erhöht. Vom 1. August 1892 ab kam die Materialsteuer ganz in Fortfall; die Verbrauchsabgabe beträgt jetzt 18 Mark auf 100 Kilo; den Zuckerfabriken wird noch eine mässige „offene" Exportprämie gewährt, welche 1895 eine weitere Verminderung erfahren, 1897 ganz aufgehoben werden soll.

Was die Einzelheiten des Verfahrens der Zuckerabscheidung betrifft, so sei hier nur die Gewinnung aus der Zuckerrübe als für unsere Verhältnisse besonders wichtig etwas eingehender beschrieben, die sehr ähnliche Fabrikation aus Zuckerrohr aber übergangen. Die Rübenzuckerfabrikation ist bei uns ein wichtiges landwirthschaftliches Gewerbe; die Landwirthe sind häufig Societäre der Zuckerfabriken, liefern ihnen die Rüben und benutzen wieder die Abfallprodukte — Rübenschnitzel und Scheideschlamm (vgl. S. 939) — als Viehfutter bezw. Düngemittel in ihrem Betriebe. Da die Rüben beim Lagern an Zucker verlieren, so suchen die Fabriken in einer möglichst kurzen Arbeitszeit ihr Rübenquantum aufzuarbeiten; ihre „Campagne" beginnt unmittelbar nach der Ernte — Ende September — und dauert nur 2—4 Monate. Der Betrieb zerfällt in die drei Theile: Saftgewinnung, Saftreinigung und Saftconcentration.

Zum Zwecke der „Saftgewinnung" werden die vorher gewaschenen Rüben zunächst in Schnitzel zertheilt, welche zweckmässig 1—1½ mm dick und 4—6 mm breit sind; aus diesen Schnitzeln wird nun durch

Diffusion — d. h. durch methodisches Auslaugen mit warmem Wasser bezw. noch nicht gesättigter Zuckerlösung — der Zucker ausgezogen. Die concentrirte Zuckerlösung der Zellen giebt durch Diffusion an das umgebende Wasser bezw. die verdünntere Zuckerlösung Zucker ab und nimmt andererseits Wasser von aussen auf. Die Operation geschieht in eisernen Cylindern („Diffuseure"), von denen eine grössere Zahl (10—12) zu einer Batterie vereinigt ist; durch geeignete Rohrverbindungen ist dafür gesorgt, dass die Flüssigkeit durch das ganze System circuliren und an jedem einzelnen Diffuseur je nach Wunsch ihren Kreislauf beginnen bezw. endigen kann. Man arbeitet nun so, dass das frische Wasser zunächst mit schon fast zuckerfreien Schnitzeln zusammengebracht wird, um letztere möglichst vollständig zu entzuckern, worauf die so entstandene — einstweilen noch schwache — Zuckerlösung durch Diffuseure mit immer zuckerreicheren Schnitzeln und endlich im letzten Diffuseur schon reich an Zucker über ganz frische Schnitzel passirt; hier reichert sie sich, so weit möglich, an und gelangt darauf zur weiteren Verarbeitung; die Temperatur der Zuckerlösung wird allmählich bis 90° gesteigert, in den letzten Diffuseuren wieder etwas herabgesetzt. So gelingt es, einen Saft zu gewinnen, der fast die gleiche Concentration wie der Zellsaft (12—15 %) Zucker) besitzt, und andererseits den Zucker fast vollständig (bis etwa $^1/_4$ %) auszuziehen. Die entzuckerten Schnitzel werden ausgepresst und als Viehfutter benutzt, neuerdings auch durch sofortiges Trocknen[1] unveränderlich haltbar gemacht.

Die „Saftreinigung" wird durch „Scheiden" mit Kalk und „Saturiren" mit Kohlensäure bezw. schwefliger Säure ausgeführt. Wenn man den Zuckersaft mit Kalk in der Wärme behandelt, so werden die freien Säuren gebunden, welche beim nachherigen Eindampfen den Rohrzucker invertiren könnten; es werden ferner Phosphorsäure und manche organische Säuren wie Oxalsäure, Citronensäure vollständig oder theilweise in Form unlöslicher Calciumsalze abgeschieden, Eiweisskörper und Amidosäuren werden zum Theil gefällt und zersetzt, Farbstoffe ausgefällt; gleichzeitig geht aber auch Kalk (als lösliches Saccharat?, vgl. S. 918) in Lösung, und auch der dadurch etwa gebundene Zucker muss nun wieder durch Kohlensäure in Freiheit gesetzt werden. Kalk und Kohlensäure erzeugen die Zuckerfabriken selbst durch Glühen von Kalkstein in Kalköfen. Die Operation der Saftreinigung geschieht in den „Scheidepfannen" — meist rechteckigen, eisernen Kästen, die mit einer Dampfschlange und einem Zuführungsrohr für Kohlensäure versehen sind; nachdem der vorgewärmte Zuckersaft eingelassen ist, wird Kalkmilch, Aetzkalk oder staubförmiger Aetzkalk zugegeben, Kohlensäure eingeleitet, und auf 70—80° erhitzt. Man wendet jetzt fast allgemein eine erhebliche Kalkmenge an — 2—3 % vom Gewicht der Rüben —, die fast hinreichen würde, um allen Zucker in Monocalciumsaccharat

[1] Vgl. M. Müller u. Ohlmer, Ztschr. f. angew. Chem. **1893**, 142.

überzuführen; man saturirt zunächst nicht vollständig, sondern nur bis auf etwa 0·12 % Alkalität des Saftes (auf Kalk berechnet) und filtrirt dann durch Filterpressen. Der filtrirte Saft wird nun wieder in den Scheidepfannen mit $^1/_4$ % Kalk — jetzt in der Siedehitze — behandelt und mit Kohlensäure auf 0·04 % Alkalität saturirt, darauf filtrirt und jetzt meistens endlich zuletzt mit schwefliger Säure auf 0·02 % Alkalität saturirt; nach abermaliger Filtration kommt er nun zum Verdampfen. Die schweflige Säure, welche in den Zuckerfabriken entweder durch Verbrennen von Schwefel erzeugt oder in flüssigem Zustand bezogen wird, fällt den Kalk als schwer lösliches Calciumsulfit aus und wirkt ausserdem entfärbend; da sie, im Ueberschuss angewandt, den Rohrzucker invertirt, so ist sie mit grosser Vorsicht zu handhaben, namentlich ist zu beachten, das Bisulfite auf Lackmus noch alkalisch reagiren. Die früher allgemein übliche Filtration des Saftes über Knochenkohle hat sich als durchaus entbehrlich erwiesen und ist in den letzten Jahren wohl überall aufgegeben worden. Der bei den obigen Operationen abfallende „Scheideschlamm" wird mit Wasser ausgesüsst — freilich nicht ganz vollständig, um das Volum des zu verdampfenden Saftes nicht gar zu sehr zu vergrössern, — und als Dünger verwendet, wofür er wegen seines Kalk-, Phosphorsäure- und Stickstoffgehalts besonders geeignet ist.

Die „Saftconcentration" wird, um Zersetzung des Zuckers zu verhüten, stets im luftverdünnten Raume in Verdampfapparaten mittelst schwach gespannten Dampfes vorgenommen, und zwar in zwei Stadien. Man verdampft die von der Saturation kommende, ziemlich verdünnte Zuckerlösung — den „Dünnsaft" — zunächst auf eine sehr concentrirte, aber noch nicht krystallisirende Lösung — den „Dicksaft". Der Dicksaft wird dann, da die Alkalität (vgl. oben) durch die Concentration zugenommen hat, nochmals saturirt — mit Kohlensäure oder schwefliger Säure —, filtrirt und nun in anderen Vacuum-Verdampfapparaten „auf Korn verkocht", d. h. unter öfterem Nachziehen von Dicksaft so weit concentrirt, dass schon während des Kochens im Vacuum reichliche Krystallbildung in Form nicht zu feiner und möglichst scharfer Körner erfolgt. Das hierbei resultirende Gemisch von krystallisirtem Zucker und Zuckersyrup wird die „Füllmasse" genannt. Sie wird in eiserne Kästen abgelassen, bleibt bis zur Beendigung der Krystallisation 24 Stunden stehen und wird dann auf Centrifugen abgeschleudert, wobei einerseits der Rohzucker, andererseits Zuckersyrup erhalten wird. Der Syrup wird dann im Vacuum weiter eingeengt und liefert das Produkt II und eventuell weitere „Nachprodukte", endlich die nicht mehr krystallisirende Melasse (vgl. S. 939). Neuerdings wird die Füllmasse auch in sogenannten Kühlmaischen sofort abgekühlt und dann centrifugirt, oder unter Wiedereinwurf der Nachprodukte der sogenannten Krystallisation in Bewegung unterworfen; man erhält so nur ein einziges, einheitliches Verkaufsprodukt.

Der „Rohzucker" der Zuckerfabriken enthält etwa 94—97 % Zucker und ist zum Verbrauch noch nicht rein genug. Seine Verarbeitung auf

„Verbrauchszucker" geschieht in der Regel nicht in den Zuckerfabriken, sondern in besonderen „Zuckerraffinerien". Hier wird er zunächst mit Zuckersyrup angerührt und nochmals abgeschleudert, oder einer systematischen Auswaschung mit Syrupen von steigender Reinheit unterworfen; man löst ihn darauf in Wasser und filtrirt die Lösung nach etwaiger Behandlung mit chemischen Reinigungsmitteln über Knochenkohle, welch' letztere, wenn sie unwirksam geworden ist, durch Behandlung mit Salzsäure und Glühen „wiederbelebt" wird. Der filtrirte Saft wird wieder im Vacuum — meistens unter Zusatz von einer Spur Ultramarin zur Verdeckung der gelblichen Färbung — auf Füllmasse eingekocht; die Füllmasse wird dann durch verschiedenartige mechanische Behandlung auf die einzelnen Verkaufsformen — Hutzucker, Würfelzucker, Pilé, Kandiszucker etc. — verarbeitet. Als „Saftmelis" wird ein geringerer Verbrauchszucker bezeichnet, der zuweilen in den Zuckerfabriken direct aus dem Rübensafte gewonnen wird. Der raffinirte Zucker des Handels („Raffinade") ist sehr rein; er enthält 99·9 % Rohrzucker und mehr.

Sowohl bei der Verarbeitung des Dicksafts auf Korn in den Zuckerfabriken, wie bei den Krystallisationsprocessen der Zuckerraffinerien bleibt schliesslich ein dicker, schwarzbrauner Syrup zurück, welcher noch etwa 50 % Zucker enthält, aber trotzdem nicht mehr durch Einkochen auf Zucker verarbeitet werden kann, weil die begleitenden Stoffe — organische Nichtzuckerstoffe und anorganische Salze — die Krystallisation des Zuckers verhindern. In dieser „Melasse" die man als eine gesättigte Lösung von Zucker in einer Nichtzuckerlösung zu betrachten hat, steckt ungefähr $^1/_8$ des Gesammtzuckers der Rübe; im Laufe der letzten 20 Jahre etwa — in jener Periode, in welcher die Steuerverhältnisse dazu anreizten, die Zuckerproduction bis auf den höchstmöglichen Betrag zu heben, — wurde in Deutschland auch die Melasse grösstentheils durch besondere „Entzuckerungsmethoden" (vgl. unten) theils in den Fabriken und Raffinerien selbst, theils in eigenen Melasseentzuckerungsanstalten auf Zucker verarbeitet. Ob alle diese Verfahren sich auch weiterhin unter dem neuen Steuergesetz als rentabel erweisen werden, muss als zweifelhaft bezeichnet werden; vielleicht wird man wieder allgemeiner dazu übergehen, die Melasse durch Vergährung auf Alkohol zu verarbeiten (vgl. S. 178); in der That hat schon im letzten Jahre die Spritgewinnung aus Melasse gegen die Vorjahre, in denen sie auf sehr geringe Beträge gesunken war, wieder erheblich zugenommen.

Unter den verschiedenen Melasseentzuckerungsmethoden ist die „Osmose" die älteste: vermittelst Diffusion der Melasse gegen Wasser durch Pergamentpapier wird ein Theil der die Lösung des Zuckers vermittelnden, leicht diffusiblen Salze entfernt, sodass aus der zurückbleibenden Melasse nun wieder ein Theil des Zuckers nach dem Eindampfen im Vacuum krystallisirt. Bei anderen Verfahren wird der Zucker zunächst als Calciumsaccharat abgeschieden und daraus wieder gewonnen (Elutionsverfahren von Scheibler, Ausscheidungsverfahren von Steffen). Die

vollkommenste Methode ist das Strontianverfahren, bei welchem der Zucker zunächst durch Kochen der etwas verdünnten Melasse mit überschüssigem Strontiumhydroxyd als Bistrontiumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11}$, $2SrO$ ausgefällt wird; dieses Saccharat ist, obgleich in heissem Wasser löslich, in heisser Strontianlösung fast unlöslich und kann daher mit letzterer ausgewaschen werden; es wird dann mit kaltem Wasser (unterhalb 15°) zusammengebracht und zerfällt dabei in Zucker und Strontianhydrat; von den abgeschiedenen Strontiankrystallen wird die Lösung getrennt, der Rest des Strontians aus der Lösung durch Kohlensäure gefällt, die strontianfreie Zuckerlösung im Vacuum eingedampft. Der wiedergewonnene Strontian wird natürlich immer wieder benutzt, das Strontiumcarbonat durch Glühen und Löschen in Strontian verwandelt; man verliert auf 100 Th. Melasse etwa 4—4½ Th. Strontianit. — Auch als Bariumsaccharat lässt sich der Zucker abscheiden; theils wegen der Giftigkeit, theils wegen der höchst schwierigen Regenerirung der Bariumverbindungen hat dieses Verfahren aber nur wenig Anwendung gefunden.

Unter den nicht zuckerähnlichen Polysacchariden sind Stärke und Cellulose für die Technik wichtig.

Stärke[1] wird in grosser Menge aus Kartoffeln, Weizen, Reis, Mais und einigen tropischen Pflanzen abgeschieden. Für Deutschland ist der billigste Rohstoff die Kartoffel; die Gewinnung der Stärke daraus ist eine einfache, nur mechanische Operation. Die Kartoffeln werden gewaschen, dann zerrieben; der Kartoffelbrei gelangt dann auf eine Reihe von terrassenförmig aufgestellten Rüttelsieben (oder ähnliche Apparate), auf welchen er mit Wasser angespritzt wird, um die Stärke aus den geöffneten Zellen herauszuwaschen; die Zelltrümmer und „Schwarten" bleiben auf dem Sieb zurück und werden als Viehfutter („Pülpe") verwendet. Die feinen Stärkekörner gehen mit Wasser als Stärkemilch durch die Maschen des Siebes; nach gehörigem Auswaschen wird dann die Stärke langsam getrocknet. — Weizen ist zwar viel reicher an Stärke als Kartoffeln; aber die Abscheidung der Stärke ist hier schwieriger, weil die Stärkekörner mit stickstoffhaltigen Substanzen — Eiweissstoffen, Kleber — innig verwachsen sind; man überlässt in der Regel den Brei, der durch Zerquetschen der eingeweichten Weizenkörner erhalten wird, einer Gährung („Sauerverfahren"), durch welche der Kleber gelöst wird, während die Stärke kaum angegriffen wird; die Stärke wird dann ausgewaschen und getrocknet. — Reis[2] ist am reichsten an Stärke, aber am schwierigsten zu verarbeiten; man löst die Stoffe, welche die Stärkekörner des Reis fest mit einander verkitten, durch Behandlung mit schwacher Natronlauge. — Arrow-root ist eine in den Tropenländern aus Maranta-Arten gewonnene Stärke. — Sago wird aus dem Mark der Sagopalme, jetzt aber auch vielfach aus Kartoffelstärke hergestellt, indem man die gekörnte feuchte Stärke auf eine heisse

---

[1] Vgl. Ost, Lehrb. d. techn. Chem. (Berlin, 1893), S. 393 ff. — F. Fischer, Handb. d. chem. Technologie (Leipzig, 1893), S. 836 ff. — Saare, Jahresbericht d. chem. Technologie **1891**, S. 818 ff.

[2] Vgl. Berger, Cöthener Chem. Ztg. **1890**, 1440, 1557, 1571.

Metallplatte fallen lässt, wodurch sie theilweise verkleistert, theilweise auch in Dextrin verwandelt wird.

Stärke wird in möglichst fein vertheiltem Zustand als Puder verwendet, in Form von Kleister als Klebemittel bei Tapezier- und Buchbinderarbeiten und als Verdickungsmittel beim Zeugdruck. Sie dient ferner bekanntlich zum Steifen der Wäsche; ihre Wirkung beruht darauf, dass die zunächst als Kleister aufgetragene Stärke durch das heisse Bügeleisen in einen steifen glänzenden Ueberzug von Dextrin verwandelt wird.

Die Bedeutung der Stärke als Nahrungsmittel, die Brotbäckerei etc. wird in dem Kapitel „Nahrungs- und Genussmittel (Band II)“ besprochen werden.

Stärke ist ferner das Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Stärkezucker und Dextrin.

Stärkezucker (*d*-Glucose als wesentlichen Bestandtheil enthaltend) wird durch Kochen von Kartoffelstärke oder Maisstärke mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt; nach der Verzuckerung wird die Schwefelsäure durch Zusatz von Schlämmkreide als Gyps fortgeschafft, die filtrirte Zuckerlösung im Vacuum so weit verdampft, dass die ganze Masse beim Erkalten zu einem harten, fein krystallinischen Kuchen erstarrt. Eine weitere, technisch ausführbare Reinigung dieser Masse durch Abschleudern oder Krystallisation ist bisher nicht gelungen; durch Verzuckern in verdünnterer Lösung lässt sich zwar sehr reiner Traubenzucker herstellen, den man im Vacuum auf Krystall verkochen kann, doch hat sich diese Fabrikation nicht als rentabel erwiesen. Der technische Stärkezucker ist daher ein recht unreines Produkt; er enthält neben Traubenzucker noch Maltose, Isomaltose[1] und Dextrine. Da er viel billiger als Rohrzucker ist, wird er vielfach — in fester Form oder als Syrup — als Süssmittel für Konditoreiwaaren etc., als Ersatzmittel für Honig und für ähnliche Zwecke verwendet. Grosse Mengen wurden früher beim „Gallisiren“ des Weines als Zusatz zu dem mit Wasser verdünnten Most verbraucht; seitdem man weiss, dass derart hergestellter Wein infolge der unvollständigen Vergährung der Verunreinigungen des Stärkezuckers stark rechtsdrehende und daher sehr leicht nachweisbare Bestandteile enthält, hat man sich wohl allgemein entschlossen, hier statt Stärkezucker den freilich kostspieligeren, aber reinen und vollständigen vergährbaren Rohrzucker anzuwenden, gegen dessen Benutzung vom sanitären Standpunkt aus wenigstens kaum Bedenken vorliegen. — Durch Erhitzen von Stärkezucker — zuweilen unter Zusatz von Soda — stell man die Zuckercouleur dar, die zum Färben von Liqueuren und Bier gebraucht wird.

In unbedeutender Menge wird auch Maltose technisch durch Verzuckerung der Stärke mittels Malzauszug bereitet.

Technisches **Dextrin** (Stärkegummi) wird theils durch Erhitzen von Stärke für sich auf 220—250° (Röstgummi), theils durch kurzes

---

[1] Scheibler u. Mittelmeier, Ber. **24**, 301 (1891).

Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure (Säuredextrin) dargestellt; es dient als wohlfeiler Ersatz der natürlichen Gummiarten, beim Zeugdruck als Verdickungsmittel, als Klebemittel für Briefmarken etc.

Die **Cellulose** hat in technologischer Beziehung zunächst als wesentlicher Bestandtheil der pflanzlichen Gespinnstfasern[1], wie Flachs, Hanf etc., eine grosse Bedeutung. Um die Bastfasern des Flachses möglichst rein und unversehrt von einander und von der Rinde und dem Kern, zwischen welche sie in der Leinpflanze gelagert sind, zu trennen, werden die Flachsstengel zunächst unter Wasser gelegt oder, auf Feldern gelagert, häufig mit Wasser begossen. Bei diesem mit der Entwickelung sehr unangenehmer Gerüche verbundenen und daher sehr belästigenden, sogenannten „Röstprocess“ tritt eine Fäulniss ein, durch welche die Stoffe, welche die Bastfasern verkitten, zerstört, die Fasern selbst aber nicht angegriffen werden. Nach beendigter Röstung können nun die Bastfasern von den mürbe gewordenen, anhängenden Theilen durch geeignete mechanische Operationen — Klopfen, Brechen, Schwingen, Hecheln — getrennt und spinnfähig gemacht werden. — In ähnlicher Weise wird der Hanf zubereitet. — Baumwolle ist die Samenwolle der Früchte von Gossypiumarten, welche namentlich in Ostindien und in den Südstaaten Nordamerikas angebaut werden; an den Orten, wo die Baumwolle geerntet wird, wird sie gleich „egrenirt“, d. h. von den Samenkörnern, an denen die Baumwollhaare festsitzen, befreit; die Samen dienen als Viehfutter, Düngemittel und zur Bereitung des Baumwollsamenöls.

Bevor die Gespinnstfasern bezw. die daraus gefertigten Gewebe zur Verwendung in weissem Zustande gelangen oder einem Färbeprocess unterworfen werden, müssen sie bekanntlich gebleicht werden[2]. Das „Bleichen“ beruht darauf, dass die Stoffe, welche die Faser verunreinigen, von chemischen Agentien leichter verändert oder zerstört werden, als die sehr widerstandsfähige Cellulose. Man benutzte früher stets die „Rasenbleiche“, bei welcher wohl hauptsächlich Wasserstoffsuperoxyd als wirksames Agens auftritt. Heute werden die Gewebe aus Pflanzenfasern, nachdem man sie zur Entfernung der während des Spinnens oder Webens aufgenommenen Verunreinigungen — Fett, Schmutz, Schweiss, Weberschlichte — mit verdünnten Alkalien und Säuren behandelt hat, stets schliesslich mit verdünnter Chlorkalklösung gebleicht. Die Textilindustrie verbraucht daher ausserordentlich grosse Mengen von Chlorkalk, und letzterer ist dadurch eines der wichtigsten Produkte der anorganisch-chemischen Grossindustrie geworden.

Bei der Zubereitung der Gespinnstfasern sucht man die Cellulosefasern möglichst intact zu erhalten; bei der Papierfabrikation handelt es sich umgekehrt darum, zunächst das Cellulosematerial so weit zu zer-

[1] Eine ausführliche Schilderung der Pflanzenfasern vgl. in Otto N. Witt's chemischer Technologie der Gespinnstfasern, S. 108—165 (Braunschweig, 1888).

[2] Näheres über den Bleichprocess vgl. in Hummel-Knecht's Färberei u. Bleicherei der Gespinnstfaser, S. 51 ff. (Berlin, 1891).

kleinern, dass man es mit Wasser zu einem dünnen Brei („Ganzstoff") anrühren kann, der dann, in dünne Schichten gleichmässig ausgebreitet und darauf entwässert, einen dünnen Filz von Cellulose — das Papierblatt — hinterlässt. Bis etwa zur Mitte unseres Jahrhunderts waren, nachdem das schon den Arabern bekannte Baumwollpapier wieder in Vergessenheit gerathen war, die Lumpen und Hadern, welche bei der Verarbeitung und bei dem Verfall der Gewebe abfallen, — namentlich die leinenen Lumpen — der ausschliessliche Rohstoff der Papierfabriken. Seitdem aber durch die Entwickelung des Zeitungswesens der Papierbedarf in enormer Weise gestiegen ist, musste man andere cellulosehaltige Materialien heranziehen und benutzt jetzt in grösstem Massstab Holz zur Erzeugung von Zellstoff für die Papierfabrikation. Durch einfache mechanische Zerkleinerung von Holz erhält man den ligninhaltigen, sogenannten „Holzschliff", der nur für die Herstellung geringerer Papiersorten verwendbar ist. Für feinere Papiere muss man die Cellulose möglichst von dem Lignin und den sonstigen incrustirenden Substanzen befreien und daher eine chemische Trennung ausführen. Man kann dieselbe durch Erhitzen mit Natronlauge oder mit Calciumbisulfitlösung unter Druck bewirken. Namentlich das Sulfitverfahren, welches 1866 von Tilghman patentirt, hauptsächlich aber von Mitscherlich ausgebildet und in die Praxis eingeführt wurde, in Bezug auf die Art seiner Wirksamkeit übrigens noch wenig aufgeklärt ist, wird seit 15—20 Jahren in grossem Umfang ausgeübt. Im Jahre 1891 wurden in Deutschland 150 000 Tonnen Holzzellstoff erzeugt, welche einen Werth von etwa 32 Millionen Mark repräsentiren, davon etwa 137 500 Tonnen nach dem Sulfitverfahren[1]. Man verwendet als Rohstoff meist Nadelholz, selten Laubholz, ferner Stroh und Espartogras; das zuvor von der Rinde befreite Holz wird auf Haselnussgrösse zerkleinert und nun entweder direct in eisernen Cylindern, die innen mit Bleiplatten ausgeschlagen sind, mit Calciumbisulfitlösung 18 Stunden durch Dampf auf 4—5 Atmosphären erhitzt (Ritter-Kellner'sches Verfahren) oder zunächst mit Dampf bezw. heissem Wasser extrahirt und darauf mit der Calciumbisulfitlösung 28—36 St. in den geschlossenen Kesseln auf ca. 120° erhitzt (Mitscherlich's Verfahren)[2]. Nach dieser Behandlung zerfällt die zurückbleibende Cellulose leicht, wird in den sogenannten „Holländern" zu Brei zerrissen. darauf gründlich ausgewaschen und durch mechanische Operationen auf Papier verarbeitet. Das bei anderen Verfahren nothwendige Bleichen des Papierbreis mit Chlorkalk kann hier in der Regel unterbleiben, da die Sulfitlauge selbst schon bleichend wirkt.

Die Cellulose erlangt endlich weitere praktische Bedeutung durch die Verwendung ihrer S. 933 erwähnten Salpetersäureester.

[1] Vgl. Wichelhaus, wirthschaftl. Bedeutung chemischer Arbeit (Braunschweig, 1893), S. 25.

[2] Ueber die Substanzen, welche sich nach dieser Behandlung in der „Holz-Sulfitflüssigkeit" befinden, vgl. Lindsey u. Tollens, Ann. **267**, 341 (1891).

Die niederen Nitrirungsstufen der Cellulose (Cellulose-dinitrat bis -tetranitrat, vgl. S. 933) sind in einem Gemisch von Alkohol und Aether löslich. Eine solche Lösung — hergestellt durch Behandlung von Baumwolle mit Salpeterschwefelsäure bestimmter Concentration, Auswaschen der so entstandenen „Collodiumwolle" und Auflösen derselben in Aether-Alkohol — wird **„Collodium"** genannt; sie hinterlässt beim Verdunsten die Collodiumwolle in Gestalt zusammenhängender Häute und wird bekanntlich in der Chirurgie, ferner in der Photographie verwendet. Eine Auflösung von schwach nitrirter Baumwolle in geschmolzenem Kampher (zuweilen auch vermischt mit anderen Substanzen) ist das **Celluloïd** — jene vorzüglich plastische, aber sehr feuergefährliche Masse, welche heute so vielfach zur Imitation von Horn, Hartgummi etc. benutzt wird. Die Verwendung der Collodiumwolle in der Sprengstofftechnik als Gelatinirungsmittel für Nitroglycerin ist schon S. 600—101 besprochen.

Höher nitrirte Salpetersäureester der Cellulose (Tetranitrat bis Hexanitrat) sind die Bestandtheile des wichtigen, unter dem Namen **„Schiessbaumwolle"** bekannten Sprengstoffs, welcher 1846 von Schönbein und von Böttger entdeckt wurde. Zu seiner Herstellung werden Baumwollabfälle in ein Gemisch aus stärkster Salpetersäure und stärkster Schwefelsäure getaucht, einige Minuten darin herumgezogen, dann wieder herausgenommen und, von dem Säuregemisch durchtränkt, längere Zeit sich selbst überlassen; hierauf wird die nitrirte Baumwolle mit Wasser gewaschen, im Holländer zu Brei zerrissen, nochmals sehr sorgfältig gewaschen, da ungenügend gewaschene Schiessbaumwolle sich allmählich von selbst — zuweilen unter Explosion — zersetzt, und endlich vorsichtig getrocknet. Lose Schiessbaumwolle gleicht in ihrem Aussehen durchaus der gewöhnlichen Baumwolle, fühlt sich aber rauher an, ist in Alkohol und Aether nicht löslich, entzündet sich leicht und verbrennt äusserst lebhaft ohne Explosion. Schiessbaumwolle hat zuerst in comprimirtem Zustand als Sprengstoff zur Füllung von Torpedos und Granaten Bedeutung erlangt; obgleich gegen Stoss und Schlag ziemlich unempfindlich, explodirt die zu Prismen oder Cylindern durch hydraulischen Druck comprimirte Schiessbaumwolle mit grösster Heftigkeit durch die Entzündung von Knallquecksilbersätzen. Bei der Explosion unter Druck liefert sie freien Stickstoff, Wasserstoff, Wasserdampf, Kohlenoxyd und Kohlensäure als Zersetzungsprodukte; es entstehen mithin nur gasförmige Produkte, die Schiessbaumwolle explodirt ohne Entwickelung von Rauch und ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Ihrer directen Verwendung als rauchfreies Gewehrpulver und Geschützpulver stand indessen ihre gar zu hohe Brisanz entgegen. Neuerdings ist diese Schwierigkeit überwunden; die mächtige Umwälzung in der militärischen Technik, welche jüngst durch die Einführung des rauchlosen Pulvers veranlasst ist, wurde dadurch ermöglicht, dass man Mittel auffand, die Verbrennungsgeschwindigkeit der Schiessbaumwolle durch geeignete Behandlung so weit herabzusetzen, dass sie als Gewehrpulver benutzbar wird. Die Einzelheiten

der Verfahren zur Herstellung der gegenwärtig in den Armeen eingeführten rauchlosen Pulver werden natürlich geheim gehalten. Das Princip dieser Verfahren[1] aber besteht darin, dass fein zertheilte Schiessbaumwolle mit Essigäther, Aceton oder ähnlichen Lösungsmitteln „gelatinirt“ wird; ohne dass eigentliche Lösung stattfindet, quillt die Schiessbaumwolle in diesen Flüssigkeiten unter Bildung einer homogenen, gallertartigen Masse auf; aus der gelatinirten Masse kann nun durch Pressen oder Verdunsten das Lösungsmittel ganz oder theilweise entfernt werden; aus der dann zurückbleibenden plastischen Gelatine wird endlich das Pulver selbst durch Zerschneiden in dünne Blättchen oder durch Ausstanzen zu Körnern hergestellt; durch verschiedenartige Behandlung bei der Entfernung des Lösungsmittels — eventuell noch durch Beigabe unwirksamer verbrennlicher Zusätze, — kann man die Brisanz reguliren und die Eigenschaften des Pulvers je nach Wunsch den einzelnen Waffen anpassen.

Siebenunddreissigstes Kapitel.

Amidoderivate der Aldehyde und Ketone.

Amidoderivate der aliphatischen Aldehyde und Ketone sind nur in äusserst geringer Zahl bekannt. Verbindungen, welche die Amidogruppe und Carbonylgruppe benachbart enthalten:

$$—CO—C(NH_2)—$$

sind in freiem Zustand sehr unbeständig[2] und condensiren sich leicht unter gleichzeitiger Oxydation zu complicirteren Basen mit cyclischem stickstoffhaltigem Kern (Aldine, vgl. S. 850, Näheres in Bd. II).

Die einfachste hierhergehörige Verbindung — der **α-Amidoacetaldehyd**[3] $CH_2(NH_2)\cdot CHO$ — ist daher erst in jüngster Zeit isolirt worden; Derivate derselben, welche durch Modificirung der Aldehyd- bezw. Amidgruppe grössere Beständigkeit erlangen, waren schon vorher bekannt. So ist das α-Amidoacetal[4] $CH_2(NH_2)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$ durch Umsetzung von Chloracetal (S. 862) mit Ammoniak erhalten; es stellt ein farbloses Oel von starkem Amingeruch dar, siedet bei 163°, bildet mit wenig Wasser eine Emulsion, ist in mehr Wasser löslich, wird aus der Lösung durch festes Alkali wieder abgeschieden und ist mit Wasser-

[1] Vgl. Lepsius, Verhandlungen d. Gesellsch. dtsch. Naturforscher u. Aerzte (64. Versammlg. zu Halle, 1891) Th. I, S. 36. — Thiel, Jahresbericht d. chem. Technologie 1891, S. 437.

[2] Vgl. E. Braun u. V. Meyer, Ber. **21**, 19 (1888). — E. Braun, Ber. **22**, 559 (1889). — Vladesco, Bull. [3] **6**, 818 (1891).

[3] E. Fischer, Ber. **26**, 92 (1893).

[4] Wohl, Ber. **21**, 616 (1888). — Wolff, ebenda, 1482. — Marckwald u. Ellinger, Ber. **25**, 2355 (1892).

dämpfen flüchtig. Durch Behandlung mit rauchender Salzsäure in der Kälte wird daraus Alkohol abgespalten, und das Chlorhydrat des Amidoacetaldehyds gebildet, welches nach dem Verdampfen der Lösung im Vacuum als farbloser Syrup hinterbleibt; es ist in Form des Platindoppelchlorids $(CHO \cdot CH_2 \cdot NH_2.HCl)_2PtCl_4$ analysirt worden, das aus alkoholischer Lösung in Nädelchen mit 2 Mol. Krystallalkohol ausfällt; der Amidoacetaldehyd ist äusserst veränderlich, reducirt FEHLING'sche Lösung, wird durch Oxydation in Glykokoll, durch Erwärmen mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin in das Osazon des Glyoxals (S. 845) verwandelt.

Eine vom Amidoacetaldehyd sich ableitende quaternäre Ammoniumbase ist höchstwahrscheinlich das in der Natur vorkommende Muscarin, welches demzufolge eine Zwischenstellung zwischen Cholin (S. 634) und Betaïn (S. 832) einnehmen würde:

$CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ | $CH_2 \cdot OH$ Cholin.	$CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ | $CH(OH)_2$ Muscarin.	$CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ | $CO \cdot OH$ Betaïn.

Muscarin[1] $C_5H_{15}NO_3$ ist von SCHMIEDEBERG u. KOPPE im Fliegenschwamm (Agaricus muscarius) entdeckt, bildet zerfliessliche Krystalle und ist ein sehr starkes, herzlähmend wirkendes Gift; beim Erhitzen liefert es Trimethylamin. Seine Constitution kann noch nicht als ganz sicher gestellt gelten, da der Vergleich des durch Oxydation von Cholin erhaltenen „künstlichen Muscarins" und des natürlichen Muscarins nicht völlige Identität ergeben hat. Die beiden Basen stimmen zwar chemisch vollständig überein; aber in ihrer physiologischen Wirkung beobachtet man gewisse Verschiedenheiten. Eine aus dem Acetaltrimethylammoniumchlorid $(CH_3)_3ClN \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ durch Spaltung entstehende Base weicht auch in der Zusammensetzung ihres Platindoppelsalzes und Golddoppelsalzes von dem „Cholin-Muscarin" und dem „Pilz-Muscarin" ab.

δ-Amidovaleraldehyd[2] $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ ist durch Oxydation von Piperidin mit Wasserstoffsuperoxyd:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ NH \end{array} + H_2O_2 = \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2 \quad CHO \\ NH_2 \end{array} + H_2O$$

erhalten, bildet weisse Blättchen, schmilzt bei 39°, besitzt einen starken

[1] SCHMIEDEBERG u. KOPPE, Jb. **1870**, 875. — SCHMIEDEBERG u. HARNACK, Jb. **1876**, 803, 804. — BERLINERBLAU, Ber. **17**, 1139 (1884). — BOEHM, Archiv f. experiment. Pathol. u. Pharmakol. **19**, 94 (1885). — LOCHERT, Bull. [3] **3**, 858 (1890). — E. FISCHER, Ber. **26**, 468 (1893). — G. NOTHNAGEL, Ber. **26**, 801 (1893).

[2] WOLFFENSTEIN, Ber. **25**, 2781 (1892).

eigenthümlichen Geruch, ist sehr leicht flüchtig, in Wasser leicht löslich und condensirt sich beim Erhitzen zu Tetrahydropiridin:

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \qquad | \\ CH_2 \quad CHO \\ NH_2 \end{array} - H_2O = \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \quad CH \\ | \qquad | \\ CH_2 \quad CH \\ NH \end{array} .$$

Diamidoaceton[1] $CO(CH_2 \cdot NH_2)_2$ ist in Form von Salzen auf complicirtem Wege aus verschiedenen Körpern, welche sich bei der Einwirkung von Natriumäthylat aus Hippursäureester bilden, durch Behandlung mit Säuren erhalten worden. Die freie Base konnte nicht isolirt werden.

Ein β-Amidoketon ist das schon S. 416 besprochene Diacetonamin.

Amidoderivate von ungesättigten Ketonen entstehen durch Einwirkung von Ammoniak bezw. Aminen auf 1.3-Diketone[2], z. B.:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + NH_3 = H_2O + CH_3 \cdot CO \cdot CH : \underset{NH_2}{\underset{|}{C}} \cdot CH_3$$

(vgl. die Bildung von Amidocrotonsäureestern [S. 836—837] aus Acetessigester).

Als Amidoderivate von Aldehydalkoholen bezw. Ketonalkoholen müssen hier noch die schon S. 885 erwähnten **Osamine** besprochen werden, welche als Monosaccharide aufzufassen sind, in deren Molecül eine Hydroxylgruppe durch die Amidgruppe ersetzt ist.

Glucosamin[3] $C_6H_{13}NO_5$ ist ein von Ledderhose entdeckter Körper genannt worden, der unter den hierher gehörigen Verbindungen als erste aufgefunden wurde. Sein salzsaures Salz wird durch Spaltung des Chitins (vgl. Bd. II) — einer Substanz, aus welcher die Panzer der Crustaceen der Hauptmenge nach bestehen, — mit heisser concentrirter Salzsäure erhalten; zur Darstellung eignen sich namentlich Hummerschalen als Ausgangsmaterial. Das salzsaure Salz $C_6H_{13}NO_5.HCl$ bildet schöne, glänzende Krystalle von deutlich süssem Geschmack, ist in Wasser leicht, in Alkohol sehr wenig löslich und dreht stark rechts. Glucosamin reducirt Fehling'sche Lösung, wird durch Einwirkung von salpetriger Säure in einen rechtsdrehenden, nicht gährungsfähigen Zucker verwandelt, durch Oxydation mit Salpetersäure in Isozuckersäure (S. 821) übergeführt und liefert beim Erwärmen mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin das *d*-Phenylglucosazon (S. 899). Aus den beiden letzten Reactionen ergiebt sich, dass ihm die Structurformel:

$$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CHO$$

beizulegen ist. (In stereochemischer Beziehung stehen indessen die

---

[1] Rügheimer, Ber. **21**, 3329 (1888); **22**, 1955 (1889). — Rügheimer u. Mischel, Ber. **25**, 1562 (1892).

[2] A. u. C. Combes, Bull. [3] **7**, 778, 788 (1892).

[3] Ledderhose, Ber. **9**, 1200 (1876). Ztschr. f. physiol. Chem. **4**, 139 (1880). — Tiemann, Ber. **17**, 241 (1884); **19**, 49, 155 (1886). — Baumann, Ber. **19**, 3220 (1886).

beiden Uebergänge in Isozuckersäure (vgl. S. 912) einerseits und *d*-Phenylglucosazon andererseits mit einander in Widerspruch).

Isoglucosamin[1] ist das aus dem *d*-Phenylglucosazon durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure entstehende Osamin genannt worden, welches durch salpetrige Säure in *d*-Fructose verwandelt wird und daher die Structurformel:

$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_2(NH_2)$$

besitzt (vgl. S. 885). Sein Acetat $C_6H_{13}NO_5.C_2H_4O_2$ krystallisirt in schönen farblosen Nadeln und ist in Wasser sehr leicht löslich. Mit Phenylhydrazin regenerirt es leicht *d*-Phenylglucosazon. Seine Salze drehen in wässriger Lösung stark links.

α-**Akrosamin**[2] ist aus *α*-Phenylakrosazon (S. 902) gewonnen worden.

Achtunddreissigstes Kapitel.

Aldehydsäuren.

Glyoxylsäure $CHO\cdot CO_2H$ ist die denkbar einfachste Verbindung aus der Klasse der Aldehydsäuren, deren Repräsentanten in der Fettreihe ziemlich selten sind. Es sei gleich bemerkt, dass die freie Säure, welche beim Eindunsten der wässrigen Lösung zunächst als Syrup, dann bei längerem Stehen über Schwefelsäure in rhombischen Prismen krystallisirt erhalten wird, nicht die der obigen Structurformel entsprechende Zusammensetzung $C_2H_2O_3$ besitzt, sondern 1 Mol. Wasser mehr enthält und nicht ohne Zersetzung entwässert werden kann, dass ebenfalls ihre Salze — ausser dem Ammoniumsalz $C_2HO_3\cdot NH_4$ — Wasser enthalten, welches ihnen nicht ohne Zersetzung entzogen werden kann. Man fasst daher häufig die wasserhaltige Glyoxylsäure analog dem Chloralhydrat (S. 865) als atomistische Verbindung — Dioxyessigsäure $CH(OH)_2\cdot CO_2H$ — auf[3]. Die Reactionen der Glyoxylsäure erklären sich am besten aus der Formel $CHO\cdot CO_2H$.

Die Glyoxylsäure ist von Debus[4] entdeckt; sie entsteht durch Oxydation[5] von Alkohol, Glykol oder Glykolsäure mit Salpetersäure, ferner aus Dichloressigsäure bezw. Dibromessigsäure[6] durch Erhitzen mit

---

[1] E. Fischer, Ber. **19**, 1920 (1886). — E. Fischer u. Tafel, Ber. **20**, 2569 (1887).

[2] E. Fischer u. Tafel, Ber. **20**, 2573 (1887).

[3] Vgl. über die Constitution: Debus, Perkin u. Odling, Ber. **4**, 69 (1871); **8**, 188 (1875). — Otto u. Beckurts, Ber. **14**, 1616 (1881). — Engel, Compt. rend. **98**, 628 (1884). — Otto u. Tröger, Ber. **25**, 3425 (1892). — Berthelot u. Matignon, Ann. ch. [6] **28**, 139 (1893).

[4] Ann. **100**, 1 (1856); **102**, 28 (1857); **110**, 316 (1859); **126**, 129 (1863).

[5] Vgl. auch Böttinger, Ann. **198**, 206 (1879). — Heintz, Ann. **152**, 331 (1869).

[6] Fischer u. Geuther, Jb. **1864**, 316. — Debus, Ztschr. Chem. **1866**, 188. — Perkin u. Duppa, Ztschr. Chem. **1868**, 424. — Grimaux, Compt. rend. **83**, 63 Anm. (1876). — Beckurts u. Otto, Ber. **14**, 578 (1881).

Wasser; letztere Methode dient am besten zu ihrer Darstellung[1]. Sie findet sich allgemein verbreitet in unreifen Früchten[2]; mit zunehmender Reife nimmt ihre Menge allmählich ab; bei völliger Maturität verschwindet die Glyoxylsäure aus den Früchten, doch lässt sie sich dann noch in den Blättern nachweisen; vielleicht gehört sie zu den Zwischenprodukten des Assimilationsprocesses[3] (vgl. S. 401).

Glyoxylsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, wird von nascirendem Wasserstoff zu Glykolsäure reducirt, von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt; kocht man Glyoxylsäure mit überschüssigem Kalkhydrat oder Kalihydrat[4], so entstehen Glykolsäure und Oxalsäure neben einander. Mit Alkalibisulfiten bildet Glyoxylsäure Verbindungen, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagirt sie unter Bildung eines Oxims bezw. Hydrazons. — Das Oxim[5] — Oximidoessigsäure $CH(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$ — krystallisirt in langen farblosen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, wird über Schwefelsäure wasserfrei, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, schmilzt wasserfrei bei 137—138° unter Zersetzung in Kohlensäure, Wasser und Blausäure und zerfällt in dieselben Produkte beim Erhitzen mit Wasser auf 120°; K = 0·0995.

Homologe der Glyoxylsäure im eigentlichen Sinne kann es nicht geben; denn ersetzt man das einzige an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom durch Alkyl, z. B.:

$$CH_3\cdot CO\cdot CO_2H,$$

so gelangt man zu einer Verbindung aus einer anderen Klasse — einer α-Ketonsäure (vgl. Brenztraubensäure, S. 956).

Aber es erscheinen weitere Aldehydsäuren möglich, deren Aldehydgruppe und Carboxylgruppe durch Zwischenglieder von einander getrennt sind.

Formylessigsäure $CHO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ wäre unter den Säuren dieser Art diejenige, welche sich zunächst an die Glyoxylsäure anschliessen würde; sie könnte auch als Halbaldehyd der Malonsäure aufgefasst werden. Sie ist in freiem Zustand nicht bekannt, da sie sehr leicht zu Condensationsprocessen geneigt erscheint; ihre vorübergehende Entstehung wird bei der Cumalinsäurebildung aus Aepfelsäure (S. 795—796) angenommen. Als Natriumverbindung ihres Aethylesters[6] $CHO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ wurde bisher die Substanz angesehen, welche sich bei der Ein-

[1] Vgl. Cramer, Ber. **25**, 714 (1892).

[2] Brunner u. Chuard, Ber. **19**, 595, 616 (1886). — Vgl. auch v. Lippmann, Ber. **24**, 3305 (1891).

[3] Vgl. auch Koenigs, Ber. **25**, 800 (1892).

[4] Böttinger, Ber. **13**, 1932 (1880).

[5] Cramer, Ber. **25**, 713 (1892). — Söderbaum, Ber. **25**, 912 (1892). — Hantzsch u. Miolati, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 6 (1892).

[6] Piutti, Ber. **20**, 537 (1887). — W. Wislicenus, ebenda, 2931. — v. Pechmann, Ann. **264**, 283 (1891). Ber. **25**, 1040 (1892).

wirkung von Natrium (vgl. S. 853—854) auf ein Gemisch von Ameisensäureester und Essigester bildet:

$$CHO\cdot OC_2H_5 + CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 = CHO\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 + C_2H_5OH;$$

der Ester, welcher aus der durch diese Reaction gebildeten Natriumverbindung entsteht, löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten auf; er ist in freiem Zustand sehr unbeständig und condensirt sich äusserst leicht zu einem Benzolderivat — dem Trimesinsäureester:

```
   CH2—CO2·C2H5                              CH—CO2·C2H5
  /                                         /  \\
CHO  CHO                                  CH    CH
      |                                   ||    |
CH2  CH2—CO2·C2H5   - 3H2O  =             CH    C—CO2·C2H5;
  \                                         \\  /
   CHO                                       CH
CO2·C2H5                                  CO2·C2H5
```

neuerdings wird er als *β*-Oxyakrylsäureester $CH(OH):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ aufgefasst, vgl. unten. —

Das Oxim der Formylessigsäure — *β*-Oximidopropionsäure[1] $CH(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Isonitrosopropionsäure) — entsteht durch Spaltung der Cumalinsäure (S. 796) bei der Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung; es schmilzt bei 117—118° unter plötzlichem Aufschäumen, wird durch kochende verdünnte Schwefelsäure in Hydroxylamin, Kohlensäure und Acetaldehyd gespalten und von nascirendem Wasserstoff zu *β*-Amidopropionsäure (S. 835) reducirt; K = 0·0099.

Die Acetylverbindung der Oximidopropionsäure existirt in zwei räumlich isomeren Modificationen:

```
        H—C—CH2·CO2H            H—C—CH2·CO2H
          ||              und     ||
C2H3O·O—N                         N—O·C2H3O   ;
```

der freien Oximidopropionsäure ist die Configuration:

```
  H—C—CH2·CO2H
    ||
OH—N
```

zuzuschreiben. Näheres über diese Verhältnisse vgl. in Bd. II bei den Oximen der aromatischen Aldehyde und Ketone.

Das Nitril der Formylessigsäure liegt in dem Cyanacetaldehyd[2] $CHO\cdot CH_2\cdot CN$ vor, welcher aus Jodaldehyd (S. 867) durch Umsetzung mit Cyansilber entsteht; er ist farblos, siedet bei 71·5°, besitzt bei 15° das spec. Gewicht 0·881 und ist mit Wasser mischbar.

Es ist eben schon bemerkt worden, dass der sogenannte Formylessigester neuerdings als *β*-Oxyakrylsäureester $CH(OH):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ aufgefasst wird. Analoges gilt für die Verbindungen, welche durch Condensation des Ameisensäureesters mit den Homologen des Essigesters[3]

---

[1] v. Pechmann, Ann. **264**, 285 (1891). — Hantzsch, Ber. **25**, 1904 (1892). — Hantzsch u. Miolati, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 17 (1892).

[2] Chautard, Compt. rend. **106**, 1167 (1888). — Ueber Homologe vgl. Ann. ch. [6] **16**, 182 ff. (1888).

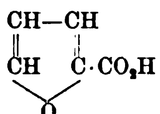
[3] W. Wislicenus, Ber. **20**, 2934 (1887). — v. Pechmann, Ber. **25**, 1040 (1892).

gewonnen werden, und welche im Gegensatz zu dem Formylessigester auch im freien Zustand beständig sind, da sie infolge der Gegenwart einer Alkylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms eine der Trimesinsäurebildung analoge Condensation nicht mehr erleiden können. So entsteht z. B. durch Combination von Ameisensäureester und Propionsäureester der **Methylformylessigester** $CHO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. **β-Oxymethakrylsäureester** $CH(OH):C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, welcher bei 160—162° siedet und mit Eisenchlorid eine intensive röthlichviolette Färbung giebt. Die neue Constitutionsauffassung wird hauptsächlich dadurch begründet, dass diese Verbindungen sich analog den Hydroxylverbindungen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid direct acetyliren lassen, und dass die so gewonnenen Acetate, wie $CH(O \cdot CO \cdot CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, ein Molecül Brom addiren. Vgl. über eine analoge Constitutionsfrage S. 860—861.

Als Halogenderivate des Halbaldehyds der Maleïnsäure $COH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ werden die **Mucochlorsäure** $C_4H_2Cl_2O_3$ und **Mucobromsäure** $C_4H_2Br_2O_3$:

$$\begin{array}{l} CCl \cdot COH \\ \| \\ CCl \cdot CO_2H \end{array} \qquad \begin{array}{l} CBr \cdot COH \\ \| \\ CBr \cdot CO_2H \end{array}$$

aufgefasst. Diese Säuren[1] bilden sich bei der Einwirkung von Chlor bezw. Brom auf Brenzschleimsäure (vgl. Bd. II):



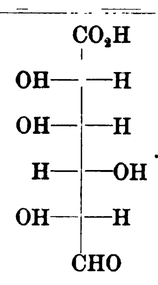
in wässiger Lösung. Mucochlorsäure schmilzt bei 125°, Mucobromsäure bei 120° bis 121°; von überschüssigen Alkalien werden sie in Ameisensäure und Dichlor- bezw. Dibromakrylsäure gespalten; durch Oxydation liefert Mucobromsäure die Dibrommaleïnsäure (S. 737).

Glykuronsäure[2] $COH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ (Glucuronsäure) ist eine Oxyaldehydsäure, welche durch Reduction von *d*-Zuckersäure entsteht, durch Oxydation wieder in *d*-Zuckersäure übergeht, durch weitere Reduction aber *d*-Gulonsäure liefert (vgl. S. 781). Aus diesen Beziehungen ergiebt sich die obige Structurformel und auch die Configuration dieser Säure (vgl. S. 911):

---

[1] Schmelz u. Beilstein, Ann. Suppl. **3**, 276 (1865). — Limpricht, Ann. **165**, 293 (1873). — Jackson u. Hill, Ber. **11**, 289, 1671 (1878). — Tönnies, Ber. **12**, 1202 (1879). — Hill u. Sanger, Ber. **15**, 1906 (1882). — Hill, Ber. **17**, 238 (1884). — Hill u. Palmer, Jb. **1887**, 1670, 1674.

[2] Schmiedeberg u. H. Meyer, Ztschr. f. physiol. Chem **3**, 422 (1879). — Spiegel, Ber. **15**, 1964 (1882). — v. Mering, ebenda, 1020. — Grünling, Jb. **1883**, 1094. — Thierfelder u. v. Mering, Ztschr. f. physiol. Chem. **9**, 514 (1885). — Thierfelder, Ztschr. f. physiol. Chem. **11**, 388 (1887); **13**, 275 (1888); **15**, 71 (1891). — E. Fischer u. Piloty, Ber. **24**, 522 (1891). — Günther, de Chalmot u. Tollens, Ber. **25**, 2569 (1892). — Bunge, Lehrb. d. physiol. u. pathol. Chem. (Leipzig, 1889), S. 251.



Glykuronsäure ist eine Substanz von physiologischer Wichtigkeit; sie erscheint nach Eingabe gewisser Substanzen — wie Campher, Chloral, Orthonitrotoluol etc. — im Harn in Form von gepaarten Säuren, die bei der Spaltung einerseits Glykuronsäure, andererseits jenen Substanzen nahestehende Umwandlungsprodukte — Oxydationsprodukte oder Reductionsprodukte — liefern. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung geht sie in ein Lacton $C_6H_8O_6$ über, welches monosymmetrische Tafeln bildet, angenehm süss schmeckt, bei raschem Erhitzen gegen 170° sintert, darauf bei 175—178° unter Zersetzung schmilzt; es dreht nach rechts: $[\alpha]_D^{20}$ in etwa 10proc. wässriger Lösung = + 19·1°; beim Destilliren mit Säuren liefert die Glykuronsäure gleich den Pentosen (vgl. S. 892) Furfurol.

Unter jenen eben erwähnten gepaarten Säuren ist die **Urochloralsäure**[1] $C_8H_{11}Cl_3O_7$ von besonderem Interesse. Diese Säure tritt im Harn von Menschen oder Hunden nach dem Einnehmen von Chloral auf (vgl. S. 865). Sie bildet seidenglänzende Nadeln, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, reducirt alkalische Kupferoxydlösung beim Kochen und ist linksdrehend. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie in Glykuronsäure und Trichloräthylalkohol (S. 620) gespalten.

Ein erhöhtes physiologisches Interesse hat die Glykuronsäure gewonnen, seit man ihr jüngst als Abbauprodukt der Knorpelsubstanz begegnet ist. Aus dem zerkleinerten Knorpel der Nasenscheidewand vom Schweine erhielt SCHMIEDEBERG[2] durch Behandlung mit Pepsin und Salzsäure als wasserunlöslich zurückbleibende Masse das Peptochondrin. welches durch Einwirkung von Alkalien Salze der Chondroïtinschwefelsäure $C_{18}H_{27}NSO_{17}$ liefert; aus dieser Säure wird durch Spaltung neben Schwefelsäure und Essigsäure das **Chondrosin** $C_{12}H_{21}NO_{11}$ gewonnen. Letztere Substanz verbindet sich nach Art der Amidosäuren sowohl mit Säuren wie mit Basen, wirkt stark reducirend, dreht rechts und liefert beim Erwärmen mit Barytwasser Glykuronsäure; daneben entstehen ähnliche Produkte, wie sie bei der Behandlung des Glucosamins (S. 947) mit Baryt gebildet werden. Das Chondrosinmolecül scheint demnach durch Zu-

---

[1] v. MERING u. MUSCULUS, Ber. 8, 662 (1875). — KÜLZ, Ber. 14, 2291 (1881); 17c, 334 (1884). Jahresb. über Thierchemie 1882, 92. — v. MERING, Ber. 15, 1019 (1882). Ztschr. f. physiol. Chem. 6, 480 (1882).

[2] Archiv f. experim. Pathologie, 28, 351 (1891), referirt in RICHARD MEYER'S Jahrbuch d. Chemie I, S. 249 (1891) und Ber. 25c, 472 (1892).

sammentritt von Glucosamin und Glykuronsäure gebildet zu sein und ist vielleicht durch eine Formel, wie

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH\cdot N:CH\cdot\{CH\cdot OH\}_4\cdot CO_2H \\ | \\ \{CH\cdot OH\}_3 \\ | \\ CH_2(OH) \end{array}$$

auszudrücken.

Neununddreissigstes Kapitel.

Ketonsäuren.

Ketonsäuren — Verbindungen, deren Molecüle neben Carboxylgruppen ketonartig gebundene Carbonylgruppen enthalten, — sind durch synthetische Untersuchungen in grosser Zahl bekannt geworden, während sie kaum jemals als Naturprodukte aufgefunden sind. Die Anzahl der zur Zeit bekannten aliphatischen Ketonsäuren ist so gross, dass es nöthig ist, die Gruppe der Ketonsäuren nach Zahl und Stellung der charakteristischen Gruppen — Carboxyl und Carbonyl — in verschiedene Abtheilungen zu zerlegen. Da auch die Bildungsweisen und Reactionen von diesen Umständen wesentlich beeinflusst werden, so sollen sie erst bei den einzelnen Unterabtheilungen näher besprochen werden.

Eine Bildungsreaction von sehr allgemeiner Bedeutung sei indess gleich hier hervorgehoben. Sie besteht in der Einwirkung von metallischem Natrium oder Natriumäthylat auf Säureester bezw. Gemische von Säureestern[1]. Es beruht auf ihr die lange schon bekannte, aber vereinzelt gebliebene Bildung von Acetessigester $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ aus Essigester durch Behandlung mit Natrium. Neuerdings hat sie durch Untersuchungen von W. Wislicenus[2] und von Claisen (vgl. S. 853—854) wesentlich an praktischer Brauchbarkeit und Allgemeinheit der Anwendbarkeit gewonnen. Der Effect dieser Reaction ist einfach eine Abspaltung von einem Molecül Alkohol aus zwei Estermolecülen, z. B.:

$$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 + CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 - C_2H_5\cdot OH = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$$

$$\begin{array}{l} CO\cdot O\cdot C_2H_5 \\ | \\ CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array} + CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 - C_2H_5\cdot OH = \begin{array}{l} CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 \\ | \\ CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array};$$

ihr Verlauf[3] aber ist jedenfalls nicht so einfach. Nach Claisen und

[1] Eine ausführliche Besprechung dieser Reaction in historischer Beziehung etc. vgl. bei Elbs, Synthet. Darstellungsmethoden d. Kohlenstoffverbindungen (Leipzig, 1889), I, S. 34 ff.

[2] Ann. **246**, 306 (1888).

[3] Vgl. ebenda, S. 308.

LOWMANN[1] (vgl. S. 853—854) findet zunächst eine Addition von Natriumäthylat an den Säureester statt:

$$CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 + C_2H_5\cdot ONa = CH_3\cdot C\begin{cases} O\cdot C_2H_5 \\ O\cdot C_2H_5 \\ O\cdot Na \end{cases};$$

dieses Additionsprodukt reagirt dann unter Abspaltung von Alkohol:

$$\underset{\displaystyle ONa}{CH_3\cdot C}(O\cdot C_2H_5)_2 + CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 = CH_3\cdot \underset{\displaystyle ONa}{C}:CH\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 + 2C_2H_5\cdot OH,$$

und aus der so entstandenen Natriumverbindung entsteht nun beim Ansäuern der Ketonsäureester durch einen Bindungswechsel:

$$CH_3\cdot C(OH):CH\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 \longrightarrow CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5.$$

Dass man die Reaction mit metallischem Natrium ohne Zusatz von Alkohol ausführen kann, erklärt sich daraus, dass eine Spur Alkohol, wie sie den Säureestern stets anhaftet, wenn nicht ganz besondere Reinigungsmassregeln getroffen sind, zur Bildung einer kleinen Menge Natriumäthylat und damit zur Einleitung der Reaction genügt, und durch den Fortgang der Reaction nun immer neue Alkoholmengen entstehen. (In der That wird Essigester, der absolut von Alkohol befreit ist, durch Natrium in der Kälte gar nicht und beim Kochen nur sehr langsam angegriffen[2]).

Die Reaction erfolgt stets derart, dass der Eingriff des einen Estermolecüls an dem der Carboxäthylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom des zweiten Estermolecüls stattfindet:

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + CH_3\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$$
$$= CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{CH}\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + C_2H_5\cdot OH.$$

Es ist dabei nothwendig, dass der eine der zu combinirenden Ester eine **Methylengruppe** ($-CH_2-$) benachbart zur Carboxäthylgruppe enthält; mit Estern wie Isobuttersäureester $(CH_3)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist eine Condensation nicht zu erzielen.

Die Ketonsäuren besitzen besondere Wichtigkeit in ihrer Eigenschaft als **Zwischenprodukte bei vielen Synthesen**. Sie gehören zu den reactionsfähigsten Verbindungen, leihen sich zu Umformungen der mannigfaltigsten Art her und werden daher, insbesondere da gegenwärtig viele Ketonsäuren leicht herstellbar sind, einige sogar technisch gewonnen werden (vgl. Acetessigester S. 961, Dioxyweinsäure S. 987), fortwährend im Laboratorium für den Aufbau organischer Verbindungen benutzt. Wie man in früherer Zeit namentlich von der Eigenschaft des Acetessigesters $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ Nutzen zog, die Wasserstoffatome der zwischen Carbonyl- und Carboxylgruppe befindlichen Methylengruppe leicht gegen Metallatome und darauf gegen Radicale auszutauschen (vgl. z. B. S. 308, 386, 761), so hat man in den letzten Jahren mit grösstem Erfolg die Einwirkung von Stickstoffverbindungen auf Ketonsäuren studirt und

---

[1] Ber. **20**, 651 (1887); **21**, 1154 (1888).

[2] LADENBURG, Ber. 3, 305 (1870). — Vgl. dagegen FREER, Ber. **24** c, 662 (1891).

hat dadurch einfache Methoden zur Gewinnung von Verbindungen mit cyclischem, stickstoffhaltigem Kern kennen gelehrt. Nur wenige Beispiele mögen hier zur Erläuterung dienen:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH_2 \\ \quad | \\ \quad CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array} + H_2N\cdot NH\cdot C_6H_5 = \begin{array}{c} CH_3\cdot C \text{---} CH_2 \\ \| \qquad\quad | \\ N \qquad CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ N\cdot C_6H_5 \end{array} + H_2O + C_2H_5\cdot OH$$

$$CH_3\cdot C\begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CO\cdot CH_3 \\ \diagdown CH_2 \\ \diagup CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{array} = CH_3\cdot C\begin{array}{l} \diagup N - C\cdot CH_3 \qquad \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH \\ \diagdown N = C\cdot OH \quad\;\; \diagup \end{array} + H_2O + C_2H_5\cdot OH.$$

Um für die Ketonsäuren Benennungen zu bilden, fasst man sie in der Regel entweder als Carboxylsubstitutionsprodukte von Ketonen oder als Acylsubstitutionsprodukte von Säuren auf. So erklären sich einerseits Bezeichnungen, wie:

$CO_2H\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$: Acetondicarbonsäure

$CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$: Diacetylcarbonsäure

etc.,

andererseits Namen, wie:

$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$: Acetylessigsäure oder Acetessigsäure,

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2H \\ \qquad\qquad\;\; | \\ CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2H \end{array} : \text{Diacetbernsteinsäure}$$

etc.

Endlich kann man die Ketonsäuren von den gleich kohlenstoffreichen carbonylfreien Carbonsäuren ableiten und mit Namen, wie:

$CH_3\cdot CO\cdot CO_2H$: α-Ketopropionsäure,

$CO_2H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$: α-Ketoglutarsäure,

$CO_2H\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$: Diketobernsteinsäure

etc.

versehen (vgl. S. 382). — Auf dem Genfer Nomenclaturcongress (vgl. S. 1091) sind noch keine Regeln für die Benennung der Ketonsäuren vereinbart worden.

I. Einbasische Ketonsäuren.

A. Gesättigte einbasische Ketonsäuren mit einer Carbonylgruppe.

1. α-Ketonsäuren.

Als α-Ketonsäuren sind diejenigen Säuren zu bezeichnen, welche die Carbonylgruppe und Carboxylgruppe benachbart enthalten:

$$R\cdot CO\cdot CO_2H.$$

Sie entsprechen den α-Oxysäuren $R \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$, gehen durch Reduction in letztere Säuren über und können umgekehrt durch Oxydation — wenn auch nur in schlechter Ausbeute — aus ihnen erhalten werden[1].

Beweisend für ihre Constitution ist ferner die ebenfalls wenig ergiebige, durch die folgenden Gleichungen ausgedrückte allgemeine Bildungsweise[2]:

$$CH_3 \cdot COCl + AgCN = CH_3 \cdot CO \cdot CN + AgCl,$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot CN + 2H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H + NH_3,$$

welche die Nitrile der α-Ketonsäuren oder Cyanide der Fettsäureradicale als Zwischenglieder benutzt, sowie ihre Entstehung aus Oxalessigester (vgl. S. 984) bezw. seinen Homologen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure[3], z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \quad | \\ \quad CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_2 \\ \quad | \\ \quad CO \cdot CO_2H \end{array} + CO_2 + 2C_2H_5 \cdot OH.$$

Die Oxime der α-Ketonsäuren — auch als α-Isonitrosofettsäuren, Oximidofettsäuren, Ketoximsäuren[4] bezeichnet —, welche natürlich aus den Ketonsäuren selbst durch Einwirkung von Hydroxylamin entstehen[5], können ferner allgemein durch eine interessante Reaction aus den monalkylirten Acetessigestern $CH_3 \cdot CO \cdot CHR \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ gewonnen werden[6]; unterwirft man letztere der Einwirkung von nascirender salpetriger Säure, so entstehen durch Abspaltung des Acetylrestes die Ester von Isonitrososäuren, z. B.:

$$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + NO \cdot OH = CH_3 \cdot CO \cdot OH + OH \cdot N : \underset{\substack{| \\ CH_3}}{C} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5,$$

aus welchen dann durch Verseifung die freien Isonitrososäuren erhalten werden.

Das Verhalten der α-Ketonsäuren ist hauptsächlich an dem einfachsten Glied — der Brenztraubensäure — untersucht worden und sei daher auch an diesem Beispiel geschildert.

Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ wird diese ihrer Constitution nach als Acetylameisensäure oder Methylglyoxylsäure zu bezeichnende, einfachste Ketonsäure $CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H$ gewöhnlich genannt, weil sie zuerst durch Destillation von Weinsäure und Traubensäure erhalten wurde

---

[1] Beilstein u. Wiegand, Ber. **17**, 840 (1884). — Aristow u. Demjanow, Ber. **20c**, 697 (1887).

[2] Claisen u. Shadwell, Ber. **11**, 621, 1563 (1878). — Claisen u. Moritz, Ber. **13**, 2121 (1880).

[3] W. Wislicenus, Ber. **19**, 3225 (1886). — W. Wislicenus u. Arnold, Ber. **20**, 3395 (1887).

[4] Vgl. Wallach, Ann. **248**, 169 Anm. (1888).

[5] V. Meyer u. Janny, Ber. **15**, 1527 (1882).

[6] V. Meyer u. Züblin, Ber. **11**, 692 (1878). — Wleügel, Ber. **15**, 1057 (1882). — Fürth, Ber. **16**, 2180 (1883).

(BERZELIUS[1]), und weil die Zersetzung der Weinsäure durch trockene Destillation auch heute der zu ihrer Darstellung übliche Weg ist. Man kann sich diese Bildung leicht erklären, wenn man annimmt, dass zunächst durch Kohlensäureabspaltung Glycerinsäure $CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ aus Weinsäure entsteht, welche dann durch Wasserabspaltung[2] Brenztraubensäure liefert (vgl. S. 774—775). Während die Ausbeute bei der Destillation der Weinsäure für sich[3] nur gering ist, wird sie vortrefflich bei der Destillation mit saurem Kaliumsulfat[4]. Ausser den S. 956 schon besprochenen allgemeinen Bildungsweisen sei noch die Entstehung der Brenztraubensäure aus α_2-Dichlor- und α_2-Dibrompropionsäure (vgl. S. 722) durch Behandlung mit Silberoxyd erwähnt[5].

Brenztraubensäure ist eine farblose Füssigkeit, krystallisirt in der Kälte[6], wird dann erst wieder bei $+9^0$ flüssig, siedet ziemlich unzersetzt bei etwa 165^0, riecht ähnlich der Essigsäure, ist mit Wasser mischbar und besitzt ein specifisches Gewicht[7] von etwa 1·27 bei 20^0; Dissociationsconstante[8] K = etwa 0·56.

Während die Säure, wie oben bemerkt, fast unzersetzt siedet, also nicht dabei in Acetaldehyd und Kohlensäure (vgl. Acetessigsäure, S. 960—961):

$$CH_3\cdot CO\cdot CO_2H = CH_3\cdot COH + CO_2$$

zerfällt, erleidet sie diese Spaltung[9] beim Erhitzen im Rohr mit verdünnter Schwefelsäure auf 150^0; es beruht auf dieser Spaltung auch das Vermögen der Brenztraubensäure, ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung zu reduciren, und manche Umsetzungen derselben, so die Bildung von Crotonsäure durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat[10] (vgl. S. 491).

Brenztraubensäure zeigt das allgemeine Verhalten der Ketone, bildet ein Oxim (vgl. S. 959) und ein Hydrazon (Näheres vgl. Bd. II), welch' letzteres sich zum Nachweis der Säure in verdünnter Lösung eignet[11]; Einwirkung von Diamid vgl. S. 842. Mit nascirender Blausäure liefert sie ein Cyanhydrin[12]; mit Thioglykolsäure[13] bildet sie ein Additionsprodukt

---

[1] Pogg. **36**, 1 (1835). [2] MOLDENHAUER, Ann. **131**, 338 (1864).

[3] KLIMENKO, Ber. **3**, 466 Anm. (1870). — SEISSL, Ann. **249**, 297 (1888).

[4] ERLENMEYER u. BÖTTINGER, Ber. **14**, 321 (1881). — DOEBNER, Ann. **242**, 268 (1887). —

[5] BECKURTS u. OTTO, Ber. **10**, 265 (1877); **18**, 228, 235 (1885). — Eine Synthese des Brenztraubensäureanilids vgl. NEF, Ann. **270**, 295 ff. (1892).

[6] SIMON, Bull. [3] **9**, 111 (1893).

[7] VOELCKEL, Ann. **89**, 67 (1854). — CLAISEN u. SHADWELL, Ber. **11**, 1567 (1878). — PERKIN, Journ. Soc. **61**, 807, 836 (1892).

[8] HANTZSCH u. MIOLATI, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 7 (1892).

[9] BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. **17**, 841 (1884).

[10] HOMOLKA, Ber. **18**, 987 (1885).

[11] E. FISCHER u. JOURDAN, Ber. **16**, 2242 (1883).

[12] BÖTTINGER, Ber. **14**, 88 (1881). — GERSON, Ber. **19**, 2963 (1886).

[13] BONGARTZ, Ber. **19**, 1933 (1886); **21**, 484 (1888). — Vgl. auch BRENZINGER, Ztschr. f. physiol. Chem. **16**, 582 (1892).

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} S\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ OH \end{matrix}$$

, in Gegenwart von Salzsäure ein Mercaptol

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} S\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ S\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$$

(Brenztraubensäuredithioglykolsäure). Mit Sulfiten[1] tritt sie zu Additionsprodukten zusammen.

Bemerkt zu werden verdient, dass Phosphorpentachlorid auf die Methylgruppe chlorirend wirkt und Mono- und Dichlorbrenztraubensäurechlorid erzeugt[2]. — Ueber die Einwirkung von Phosphorwasserstoff[3] vgl. die Originalliteratur.

Besonders eigenthümlich ist die Neigung der Brenztraubensäure zu Condensationsprocessen[4]. Wenn man Brenztraubensäure mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge Barythydrat und wenig Wasser kocht, so zersetzt sie sich in Kohlensäure, Essigsäure, Brenzweinsäure

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \\ CH_2\cdot CO_2H \end{matrix}$$

(S. 665) und Pyrotritarsäure

$$\begin{matrix} H\cdot C & \text{---} & C\cdot CO_2H \\ \| & & \| \\ CH_3\cdot C & & C\cdot CH_3 \\ & \diagdown O \diagup & \end{matrix}$$

(vgl. Bd. II); für die Bildung dieser Produkte kann man eine Erklärung finden, wenn man annimmt, dass Brenztraubensäure analog der Glyoxylsäure (S. 949) unter dem Einfluss des Alkalis eine gleichzeitige Reduction und Oxydation erleidet:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot CO\cdot CO_2H \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot CO\cdot OH \end{matrix} + CO_2;$$

Milchsäure und Essigsäure könnten im nascirenden Zustand mit einander zu Brenzweinsäure:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H \\ CH_3\cdot CO_2H \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot CO_2H \\ | \\ CH_2\cdot CO_2H \end{matrix},$$

Milchsäure und Essigsäure mit Brenztraubensäure zu Pyrotritarsäure:

$$\begin{matrix} & CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO_2H & \\ CH_3\cdot CO & & CO\cdot CH_3 \\ \diagdown OH & & | \\ & & CO_2H \end{matrix} - 3\,H_2O - CO_2 = \begin{matrix} CH & \text{---} & C\cdot CO_2H \\ \| & & \| \\ CH_3\cdot C & & C\cdot CH_3 \\ & \diagdown O \diagup & \end{matrix}$$

zusammentreten. — Fügt man zur wässrigen Lösung der Brenztraubensäure überschüssiges Barytwasser, so fällt das Bariumsalz der Hydruvinsäure

$$\begin{matrix} CH_3\cdot C(OH)\cdot CO_2H \\ >O \\ CH_3\cdot C(OH)\cdot CO_2H \end{matrix}$$

(?) aus, welches beim Kochen mit Wasser sich in kohlensauren, oxalsauren, uvitinsauren und uvitonsauren Baryt verwandelt; unter diesen Säuren ist die Uvitinsäure (vgl. Bd. II) ein Benzolderivat von der Constitution:

---

[1] Clewing, J. pr. [2] **17**, 241 (1877).

[2] Seissl, Ann. **249**, 299 (1888).

[3] Messinger u. Engels, Ber. **21**, 334, 2919 (1888).

[4] Finkh, Ann. **122**, 182 (1861). — Böttinger, Ber. **6**, 895 (1873); **8**, 1583 (1875); **9**, 836 (1876); **18**, 609 (1885). Ann. **172**, 239 (1874); **188**, 300 (1877); **208**, 122 (1881).

$$\begin{array}{c} \quad CH \\ CO_2H\cdot C \qquad C\cdot CO_2H \\ \| \qquad | \\ CH \qquad CH \\ \quad C \\ | \\ CH_3 \end{array},$$

die Uvitonsäure wird als ätherartiges Anhydrid von Milchsäure und Brenztraubensäure:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH-O-C(CH_3)-O-C(OH)(CH_3) \\ \quad | \qquad\quad | \qquad\qquad | \\ CO_2H \quad CO_2H \qquad CO_2H \end{array}$$

angesprochen; es ist schwer, eine plausible Erklärung für diese me[illegible]ige Zersetzung zu finden. — In Gegenwart von Ammoniak entstehen durch Condensat[illegible] der Brenztraubensäure Pyridinderivate.

Unter den Salzen der Brenztraubensäure sei das Zinksalz $(C_3H_3O_3)_2Zn$ erwähnt, welches ein weiss[illegible], glanzloses, krystallinisches Pulver darstellt, in Wasser schwer löslich ist, lufttrock[illegible] 3 Mol. H_2O enthält und bei 120° wasserfrei wird. — Der Aethylester[1] siedet bei 145—146° und zerfällt in Berührung mit Wasser rasch in Alkohol und Säure.

Brenztraubensäurenitril oder Acetylcyanid[2] $CH_3\cdot CO\cdot CN$ entsteht durch Einwirkung von Chloracetyl auf Cyansilber, ferner durch Behandlung von Isonitrosoaceton $CH_3\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$ (S. 859) mit Essigsäureanhydrid. Es ist eine bei 93° siedende Flüssigkeit, wird durch Wasser langsam in Essigsäure und Blausäure gespalten, dagegen durch vorsichtige Behandlung mit concentrirter Salzsäure in Brenztraubensäureamid übergeführt. Beim Aufbewahren oder beim Behandeln mit festem Aetzkali oder Natrium polymerisirt es sich zu Diacetyldicyanid $C_6H_6O_2N_2$ (Schmelzpunkt 69°, Siedepunkt 210°), welches auch durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cyankalium erhalten wird. — Brenztraubensäureamid[3] $CH_3\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$ bildet wohlausgebildete wasserklare Krystalle, schmilzt bei 124—125°, sublimirt aber zum Theil schon früher und löst sich leicht in Wasser.

Brenztraubensäureoxim oder α-Oximidopropionsäure[4] $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$ (Isonitrosopropionsäure) entsteht nach den S. 956 besprochenen Bildungsweisen, bildet kleine, körnige, weisse Krystalle, die in Wasser leicht löslich sind, zersetzt sich bei 177° plötzlich unter lebhaftem Aufkochen und verschwindet dabei fast rückstandslos, löst sich in Alkalien farblos, wird durch gelindes Erwärmen mit Essigsäureanhy-

[1] Böttinger, Ber. **14**, 316 (1881). — Seissl, Ann. **249**, 300 (1888). — Curtius u. Lang, J. pr. [2] **44**, 557 (1891). — Steude, Ann. **261**, 24 (1891). — Simon, Bull. [3] **9**, 112 (1893).

[2] Hübner, Ann. **120**, 334 (1861); **124**, 315 (1862). — Claisen u. Shadwell, Ber. **11**, 1565 (1878). — Claisen u. Manasse, Ber. **20**, 2196 (1887). — Kleemann, Ber. **18**, 256 (1885). — Brunner, Monatsh. **13**, 834 (1892).

[3] Claisen u. Shadwell, Ber. **11**, 1566 (1878).

[4] V. Meyer u. Züblin, Ber. **11**, 693 (1878). — Gutknecht, Ber. **13**, 1116 (1880). — V. Meyer u. Janny, Ber. **15**, 1527 (1882). — Bergreen, Ber. **20**, 533 (1887). — Hantzsch, Ber. **24**, 50 (1891). — Hantzsch u. Miolati, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 7 (1892). — Walden, ebenda, 651.

drid in Kohlensäure, Wasser und Acetonitril gespalten, liefert durch Reduction mit Zinn und Salzsäure α-Amidopropionsäure, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat Aethylnitrolsäure; $K = 0{\cdot}01$. Ihr Aethylester $CH_3{\cdot}C(:N{\cdot}OH){\cdot}CO_2{\cdot}C_2H_5$ (Bildung s. S. 956) entsteht auch durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Methylmalonsäureester $CH_3{\cdot}CH(CO_2H){\cdot}CO_2{\cdot}C_2H_5$ unter Abspaltung von Kohlensäure (vgl. auch die Bildung aus Propionylpropionsäureester, S. 971), stellt atlasglänzende Krystalle dar, schmilzt bei 95°, siedet unter geringer Zersetzung bei 233° und löst sich in Alkalien farblos auf.

Als Oxybrenztraubensäure[1] $CH_2(OH){\cdot}CO{\cdot}C$[illegible]hrscheinlich eine Säure aufzufassen, welche bei der Zersetzung von Nitrocellul[illegible]rch Alkali entsteht.

Homologe der Brenztraubensäure[2]. — Pr[illegible]ionyl[illegible]meisensäure $CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}CO_2H$ (Methylbrenztraubensäure, Aethyl[illegible]ylsäure) ist flüssig, siedet unzersetzt unter 23 mm Druck bei 78—81° und be[illegible]bei 17·5° das spec. Gew. 1·200. — Trimethylbrenztraubensäure $(CH_3)_3C{\cdot}CO{\cdot}CO_2H$ ist durch Oxydation von Pinakolin $(CH_3)_3C{\cdot}CO{\cdot}CH_3$ (vgl. S. 410, 419) mit Kaliumpermanganat gewonnen, bildet sauer riechende Prismen, schmilzt bei 90—91°, siedet wesentlich unzersetzt bei 185—185·5°, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich, mit Dampf flüchtig und wird durch Silberoxyd sowie durch Kaliumbichromat zu Trimethylessigsäure oxydirt.

2. β-Ketonsäuren.

Als eine besonders charakteristische Eigenthümlichkeit der β-Ketonsäuren, welche diese Säuregruppe von den α-Ketonsäuren und γ-Ketonsäuren scharf unterscheidet, sei gleich ihre ausserordentliche Neigung erwähnt, Kohlensäure abzuspalten und dadurch in Ketone überzugehen. z. B.:

$$CH_3{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2H = CH_3{\cdot}CO{\cdot}CH_3 + CO_2.$$

Diese Neigung ist so gross, dass die freien Säuren und ihre Salze ihrer Unbeständigkeit wegen überhaupt nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln erhalten werden können. Beständig sind dagegen die Ester, wie $CH_3{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2{\cdot}C_2H_5$, deren Bildung schon S. 953—954 besprochen wurde.

Die Neigung zur Kohlensäureabspaltung bei den β-Ketonsäuren ist analog der Leichtigkeit, mit welcher aus den β-Sulfoncarbonsäuren (S. 745), wie $C_2H_5{\cdot}SO_2{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2H$, und den β-halogenirten Carbonsäuren (S. 713) die Carboxylgruppe abgespalten wird.

Acetessigsäure[3] $CH_3{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2H$ (Acetoncarbonsäure) ist die denkbar einfachste β-Ketonsäure. Wenn man ihren Aethylester (s. S. 961) in etwas mehr als der berechneten Menge $2^1/_2$procentiger Kalilauge löst

[1] Will, Ber. **24**, 400, 3831 (1891).

[2] Hübner, Ann. **131**, 74 (1864). — Claisen u. Moritz, Ber. **13**, 2121 (1880). — Moritz, Journ. Soc. **39**, 13 (1881). — Wleügel, Ber. **15**, 1057 (1882). — Fürth, Ber. **16**, 2180 (1883). — Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. **3**, 387 (1884). — Aristow u. Demjanow, Ber. **20c**, 698 (1887). — W. Wislicenus u. Arnold, Ber. **20**, 3395 (1887). — Glücksmann, Monatsh. **10**, 770 (1889).

[3] Ceresole, Ber. **15**, 1327, 1871 (1882). — Deichmüller u. Tollens, Ann. **209**, 22, 30 (1881). — v. Jaksch, Ztschr. f. physiol. Chem. **7**, 487 (1882). — Otto, Ber. **21**, 93 (1888).

und diese Lösung in der Kälte 24 Stunden stehen lässt, so erhält man eine Lösung ihres Kaliumsalzes. Säuert man letztere mit Schwefelsäure an, schüttelt mit Aether aus und verdampft die ätherische Lösung vorsichtig, so hinterbleibt ein Gemisch von Acetessigester und freier Acetessigsäure; wird dies Gemisch mit Bariumcarbonat und Wasser verrieben, so bleibt der Ester zurück, die Säure geht als Bariumsalz in Lösung; schon beim Verdampfen dieser Lösung im Vacuum über Schwefelsäure tritt indess theilweise Spaltung ein. Die freie Säure ist als hygroskopischer Syrup erhalten worden, zerfällt beim Erwärmen schon unterhalb 100° unter stürmischem Aufbrausen in Aceton und Kohlensäure, giebt in wässriger Lösung mit salpetriger Säure momentan Kohlensäure und Isonitrosoaceton (vgl. S. 859), mit Chlor Kohlensäure und Chloraceton. Mit Eisenchlorid giebt sie eine schön rothviolette Reaction; es scheint, dass die rothe Eisenchloridreaction des Harns von Diabetikern, welcher bei der Destillation Aceton liefert, durch Acetessigsäure bedingt wird (vgl. S. 414).

Der **Acetessigsäureäthylester** $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Acetessigester) ist 1863 von GEUTHER[1] entdeckt worden. Seine Natriumverbindung (vgl. S. 963) entsteht durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Essigsäureäthylester (vgl. S. 953—954). Acetessigester ist eines der wichtigsten Hülfsmittel für organische Synthesen geworden und daher eine in den organischen Laboratorien täglich gebrauchte Substanz; seit einigen Jahren wird er auch technisch in grossen Mengen hergestellt, da er als Zwischenprodukt bei der Darstellung des Antipyrins (vgl. Bd. II) benutzt wird.

Darstellung von Acetessigester[2]. 30 g Natrium werden in möglichst feine Scheiben geschnitten, in einen Kolben mit Rückflusskühler gebracht und mit 300 g reinem Essigester, der über Chlorcalcium destillirt war, übergossen. Nach kurzer Zeit geräth in der Regel die Flüssigkeit in's Sieden; wenn die Reaction nachlässt, bezw. wenn sie nicht von selbst eintritt, erhitzt man im Wasserbade bis zur vollständigen Lösung des Natriums. Die Reactionsmischung enthält nun den Natracetessigester und wird, nachdem sie etwas abgekühlt ist, unter äusserer Kühlung mit verdünnter Essigsäure (1 : 1) bis zur sauren Reaction versetzt, um den Acetessigester in Freiheit zu setzen. Nach Zusatz eines gleichen Volums gesättigter Kochsalzlösung hebt man die obere Essigesterschicht von der wässrigen Salzlösung ab, destillirt den unveränderten Essigester aus dem Wasserbade ab und fractionirt den Rückstand — aber nicht zu oft, da sich Acetessigester bei jeder Destillation zum kleinen Theil zersetzt. Die Fraction von 170—180° (uncorr.) ist fast reiner Acetessigester.

Acetessigester ist eine farblose Flüssigkeit von angenehm erdbeerartigem Geruch, siedet bei 181°, besitzt das spec. Gew.[3] 1·030 bei 15°, ist in Wasser nur wenig löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig und färbt sich mit Eisenchlorid violett. Bei der Destillation wird ein kleiner Theil des Acetessigesters unter Bildung von Dehydracetsäure (S. 966, Näheres vgl. Bd. II) zersetzt.

---

[1] Jb. **1863**, 323. Ztschr. Chem. **1866**, 5. — Historisches vgl. bei WISLICENUS, Ann. **186**, 163 (1877).

[2] Vgl. WISLICENUS u. CONRAD, Ann. **186**, 210 (1877).

[3] BRÜHL, Ann. **203**, 26 (1880). — ELION, Rec. trav. chim. **3**, 246 (1884). — PERKIN, Journ. Soc. **61**, 836 (1892).

Dass Acetessigester durch vorsichtige Verseifung mit kaltem verdünnten Alkali in Alkalisalze der Acetessigsäure übergeführt werden kann, ist schon S. 960—961 erwähnt. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren wird er in Aceton, Kohlensäure und Alkohol gespalten:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + H_2O = CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + CO_2 + C_2H_5\cdot OH;$$

durch Erwärmen mit stärkeren Alkalilaugen erleidet er zum Theil die gleiche Spaltung, zum Theil zerfällt er — umgekehrt, wie seine Bildung erfolgt, — in zwei Molecüle Essigsäure[1]:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + 2KOH = CH_3\cdot CO\cdot OK + CH_3\cdot CO\cdot OK + C_2H_5\cdot OH.$$

Diese beiden Spaltungsreactionen sind auch für die Homologen des Acetessigesters und andere β-Ketonsäureester typisch und werden als „Ketonspaltung" und „Säurespaltung" von einander unterschieden (vgl. S. 968—969).

Bevor die weiteren Umsetzungen des Acetessigesters zur Besprechung gelangen, sei hier gleich darauf hingewiesen, dass die durch die Bezeichnung „Acetessigester" ausgedrückte, von Frankland und Duppa[2] herrührende Auffassung der Constitution des in Rede stehenden Esters als Ketonsäureester:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$$

nicht von allen Seiten anerkannt wird; Geuther — der Entdecker dieser wichtigen Verbindung — sprach sie als Ester der β-Oxycrotonsäure:

$$CH_3\cdot C(OH):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$$

an, und auch in letzter Zeit ist diese Ansicht noch verfochten und wieder bekämpft worden. Die Wahrscheinlichkeit der beiden Formeln soll weiter unten (S. 964) discutirt werden.

Die bemerkenswertheste Eigenschaft des Acetessigesters ist seine Fähigkeit zur Bildung von Metallverbindungen. Acetessigester $C_6H_{10}O_3$ reagirt zwar neutral, leitet auch die Electricität so gut wie gar nicht[3], besitzt aber doch ein durch Metallatome vertretbares Wasserstoffatom, wie durch die Existenz von Metallverbindungen $C_6H_9O_3Na$, $(C_6H_9O_3)_2Hg$, $(C_6H_9O_3)_2Cu$ etc. bewiesen wird; er kann daher in gewissem Sinne als Säure — Geuther nannte ihn Aethyldiacetsäure — bezeichnet werden; in verdünnten Alkalien löst er sich auf; in wasserfreien Lösungsmitteln mit Natrium zusammengebracht, löst er das Metall unter Wasserstoffentwickelung und Bildung der Natriumverbindung $C_6H_9O_3Na$ auf[4]. Die Bildung solcher Metallverbindungen hat man entweder darauf zurückzuführen, dass die Wasserstoffatome der Methylengruppe, welche zwischen der Acetyl- und der Carboxäthylgruppe steht, durch den Einfluss dieser sauren Gruppen austauschbar werden (vgl. Malonsäureester, S. 651—653,

[1] Wislicenus, Ann. **190**, 257 (1877).

[2] Ann. **138**, 342 (1865).

[3] Walden, Ber. **24**, 2030 (1891). — Vgl. dagegen Mulliken nach Nef, Ann. **270**, 334 (1892).

[4] Wislicenus, Ann. **186**, 183 (1877).

β-Diketone, S. 854), oder im Sinne der Oxycrotonsäureformel auf die Gegenwart einer alkoholischen Hydroxylgruppe:

$$CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \text{ bezw. } CH_3\cdot C(ONa):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5.$$

Wenn man nun auf die Natriumverbindung Halogenalkyle einwirken lässt, so entstehen Verbindungen, welche ihrem Verhalten nach unzweifelhaft als wahre Homologe des Acetessigesters von der Structur $CH_3\cdot CO\cdot CHR\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ aufgefasst werden müssen (vgl. S. 968). Dies ist auf Grund der Ketonsäureformel sofort als Folge einer doppelten Umsetzung verständlich:

$$CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + C_2H_5\cdot J = CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + NaJ;$$

bei Annahme der Oxycrotonsäureformel dagegen ist nur durch Aufeinanderfolge einer Additions- und Abspaltungsreaction das Endresultat zu erklären, z. B.:

$$CH_3\cdot C(ONa):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + C_2H_5\cdot J = CH_3\cdot CJ(ONa)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5,$$
$$CH_3\cdot CJ(ONa)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 = CH_3\cdot C(ONa):C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + HJ$$
$$= CH_3\cdot C(OH):C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + NaJ.$$

Es liegt auf der Hand, dass die Bildung einer Verbindung $CH_3\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ in letzterem Falle von vornherein für wahrscheinlicher hätte gehalten werden müssen. Eine Verbindung von solchem Typus — $CH_3\cdot C(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ — entsteht übrigens thatsächlich bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester $Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ auf Natracetessigester[1]. — Erwähnt sei ferner gleich hier als für die Beurtheilung der Constitution des Natracetessigesters wichtig, dass Natracetessigester mit Jod unter Bildung von Diacetbernsteinsäureester (S. 988) reagirt — ein auf Grund der Ketonsäureformel direct verständlicher Process:

$$2CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + 2J = \begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \qquad\qquad\;| \\ CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} + 2NaJ.$$

Metallverbindungen des Acetessigesters[2]. Natracetessigester $C_6H_9O_3Na$ ist wasserfrei in Aether löslich, bildet aber mit Wasser ein in Aether unlösliches, krystallinisches Hydrat. Für die Synthesen, bei denen er als Zwischenprodukt verwendet wird, stellt man ihn in der Regel nicht in fester Form dar (vgl. S. 968). — Kupferacetessigester $(C_6H_9O_3)_2Cu$ wird erhalten, wenn man eine verdünnte Lösung von Kupfersulfat mit einer Mischung gleicher Volumina Acetessigester und Alkohol versetzt und dann die zur Neutralisation erforderliche Menge titrirten Ammoniaks unter Umrühren einträgt; er löst sich in etwa 10 Th. kochendem Benzol und krystallisirt daraus in grünen Nadeln.

In einigen Reactionen verhält sich Acetessigester ganz wie ein Keton. So wird er von nascirendem Wasserstoff zu β-Oxybuttersäure

[1] Vgl. Michael, J. pr. [2] **37**, 473 (1888); **45**, 580 (1892). — Claisen, Ber. **25**, 1760 (1892).

[2] Lippmann, Ztschr. Chem. **1869**, 29. — Conrad, Ann. **188**, 269 (1877). — Harrow, Ann. **201**, 143 (1880). — Elion, Rec. trav. chim. **3**, 240 (1884). Ber. **23**, 3123 (1890). — Conrad u. Guthzeit, Ber. **19**, 21 (1886). — Nef, Ann. **266**, 95 (1891).

(S. 759) reducirt, bildet mit Natriumbisulfit eine farblose, krystallinische Verbindung[1], mit Blausäure ein Cyanhydrin (vgl. S. 798), reagirt mit Thioglykolsäure[2] in Gegenwart von Salzsäure unter Bildung der Verbindung $CH_3\cdot C(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$; Phosphorpentachlorid wirkt unter Erzeugung von Chlorcrotonsäuren ein (vgl. S. 498—499). Es ist leicht ersichtlich, dass alle diese Reactionen auch durch die Oxycrotonsäureformel ganz gut gedeutet werden können.

Hydroxylamin[3], in alkalischer Lösung angewendet, erzeugt das innere Anhydrid der β-Oximidobuttersäure (Methylisoxazolon):

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C{-}CH_2{-}CO \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; N{-}{-}{-}{-}{-}O \end{array},$$

welches mit Basen zu Salzen der Oximidobuttersäure $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH$ zusammentritt. Phenylhydrazin[4] reagirt unter Bildung einer Verbindung, für welche die von der Oxycrotonsäureformel sich ableitende Structurformel:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \qquad\;\; | \\ \quad\; NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

wahrscheinlich gemacht ist.

Auch die Einwirkung von Ammoniak und Aminen verläuft, wie schon S. 836—837 ausgeführt wurde, in diesem Sinne und führt zur Bildung von Amidocrotonsäureester $CH_3\cdot C(NH_2):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. Estern von Alkylamidocrotonsäuren.

Es sind namentlich diese letzterwähnten Reactionen, welche zu Gunsten der Oxycrotonsäureformel angeführt werden; bei Annahme derselben erscheinen sie einfach als bedingt durch eine Auswechselung der Hydroxylgruppe gegen ein einwerthiges stickstoffhaltiges Radical. Auf Grund der Ketonsäureformel erklären sie sich indess ebenfalls einfach, wenn man die keineswegs unwahrscheinliche Annahme macht, dass zunächst Addition[5] und darauf Wasserabspaltung eintritt:

$$\begin{aligned} CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + H_2N\cdot NH\cdot C_6H_5 &= \begin{array}{l} CH_3\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad\;\; | \\ NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array} \\ &= \begin{array}{l} CH_3\cdot C:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad\;\; | \\ NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array} + H_2O. \end{aligned}$$

Die Annahme der Oxycrotonsäureformel für den Acetessigester ist mithin auch in den Fällen nicht nöthig, wo als Umsetzungsprodukte desselben wirklich Derivate der Crotonsäure erhalten werden. Bei Betrachtung des Gesammtverhaltens wird man kaum zweifelhaft sein, dass

---

[1] Elion, Rec. trav. chim. **3**, 245 (1884). [2] Bongartz, Ber. **21**, 485 (1888).
[3] Westenberger, Ber. **16**, 2996 (1883). — Hantzsch, Ber. **24**, 496 (1891). — Hantzsch u. Miolati, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 17 (1892).
[4] Nef, Ann. **266**, 70 (1891). — Vgl. auch Freer, J. pr. [2] **47**, 237, 246 (1893).
[5] Vgl. Nef, Ann. **270**, 289, 300, 319, 322 (1892).

die Ketonsäureformel $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ eine einfachere Deutung erlaubt, als die Oxycrotonsäureformel. Als Argument in dieser Streitfrage[1] können ferner die physikalischen Constanten des Acetessigesters (Lichtbrechungsvermögen, magnetische Rotation) herbeigezogen werden, deren Werth bei Berücksichtigung gewisser Gesetzmässigkeiten mit der Ketonsäureformel übereinstimmt, der Oxycrotonsäureformel aber widerspricht. Endlich muss besonders hervorgehoben werden, dass Acetessigester weder durch Essigsäureanhydrid noch durch Acetylchlorid — Reagentien, welche auf Hydroxylverbindungen stets acetylirend wirken, — in eine Acetylverbindung übergeführt wird. Man könnte freilich den Einwand geltend machen, dass Hydroxylgruppen, die an ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatom gebunden sind, sich anders verhalten können; aber auch dieser Einwand ist nicht stichhaltig, seitdem CLAISEN in den sogenannten β-Ketoaldehyden (S. 860—861) der aromatischen Reihe Verbindungen aufgefunden hat, in welchen auf Grund ihres Verhaltens der Complex:

$$-C(OH){=}\underset{|}{C}-CO-$$

angenommen werden muss; diese Verbindungen nun verhalten sich durchaus, wie man es von Hydroxylverbindungen gewohnt ist, und durchaus verschieden vom Acetessigester. Sie liefern mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid leicht Acetate bezw. Benzoate; bei der Umsetzung ihrer Natriumsalze mit Jodalkylen tritt der Alkylrest an das Sauerstoffatom. Der Vergleich mit diesen Verbindungen zeigt deutlich, dass Acetessigester nicht ihnen analog als Oxycrotonsäureester

$$CH_3 \cdot C(OH) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$

aufgefasst werden kann. Die Ketonsäureformel dagegen:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$

erklärt sein Gesammtverhalten in durchaus befriedigender Weise.

Trotzdem hält CLAISEN[2], der neuerdings in besonders überzeugender Weise gegen NEF für die Ketonnatur des Acetessigesters plaidirt hat, mit MICHAEL für den Natriumacetessigester noch die Formel $CH_3 \cdot C(ONa) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ für möglich. Diese Ansicht scheint indess namentlich in Rücksicht darauf wenig plausibel, dass bei der Einwirkung von Jod auf Natracetessigester (S. 963) Verkettung zweier Reste durch Kohlenstoffbindung stattfindet. Mit Bezug auf dies Problem, sowie mit Bezug auf die Theorie der Bildung des Acetessigesters (S. 953—954) wäre es gewiss interessant zu untersuchen, ob etwa der Natracetessigester, welcher bei der Bildung des Acet-

[1] Beiträge zu derselben aus neuerer Zeit: WEDEL, Ann. **219**, 87 (1883). — GEUTHER, ebenda, 119. Ann. **244**, 190 (1887). — HANTZSCH, Ann. **222**, 40 (1883). — HANTZSCH u. HERMANN, Ber. **21**, 1084 (1888). — MICHAEL, J. pr. [2] **37**, 473 (1888); **45**, 580 (1892); **46**, 189 (1892). — NEF, Ann. **266**, 52 (1891); **270**, 331 (1892). — v. PECHMANN, Ber. **24**, 4099 (1891); **25**, 1040 (1892). — BRÜHL, Ber. **25**, 366 (1892). — CLAISEN, Ber. **25**, 1776 (1892). — PERKIN, Journ. Soc. **61**, 808, 836 (1892). — FREER, J. pr. [2] **47**, 236 (1893).

[2] Ber. **25**, 1777 Anm. (1892).

essigesters aus Essigester direct entsteht (S. 961), verschieden ist von dem aus fertigem Acetessigester sich bildenden Natriumsalze.

Von sonstigen Reactionen des Acetessigesters sei erwähnt, dass er durch nascirende salpetrige Säure in Isonitrosoacetessigester $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (vgl. S. 977) übergeführt werden kann, von rauchender Salpetersäure[1] in eine Verbindung verwandelt wird, welche wahrscheinlich die Structur:

```
CO₂·C₂H₅—C——C—CO₂·C₂H₅
         N   N
         |   |
         O———O
```

besitzt. Bemerkenswerth sind die Reactionen, durch welche Acetessigester in Derivate cyclischer Stammsubstanzen übergeht. Die Dehydracetsäure, welche durch Zersetzung des Acetessigesters in der Hitze entsteht, ist als Pyronderivat von der Structur:

```
        O                          O
     /     \                    /     \
CH₃·C        CO               CO        C·CH₂·CO·CH₃
   ||        |       oder     |         ¦
   CH        CH·CO·CH₃        CH₂       CH
     \     /                    \     /
       CO                         CO
```

erkannt. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure[2] liefert Acetessigester den Isodehydracetsäureester $C_{10}H_{12}O_4$ (= $2C_6H_{10}O_3 - H_2O - C_2H_6O$):

```
      O
   /     \
 CO        C·CH₃
 |         ||
 CH        C·CO₂·C₂H₅.
   \     /
      C
       \
        CH₃
```

Durch Einwirkung von Chloroform auf Natracetessigester entsteht ein Benzolderivat — die Oxyuvitinsäure; durch Condensation von Acetessigester mit Aldehydammoniak können Pyridinderivate, mit Anilin Chinolinderivate, mit Phenylhydrazin Pyrazolderivate, mit Amidinen Pyrimidinderivate gewonnen werden. Diese Reactionen sind eingehender erst bei den betreffenden Reactionsprodukten zu besprechen.

Fernere Derivate der Acetessigsäure.

Ester. Wenn man — analog der Darstellung des Acetessigsäureäthylesters (S. 961) — metallisches Natrium statt auf Essigsäureäthylester auf andere Alkylester der Essigsäure einwirken lässt, so erhält man die entsprechenden Alkylester der

[1] Pröpper, Ann. **222**, 46 (1883). — Cramer, Ber. **25**, 718 (1892).

[2] Hantzsch, Ann. **222**, 1 (1883). — Anschütz, Bendix u. Kerp, Ann. **259**, 148 (1890). — Ueber Condensation des Acetessigesters durch Chlorwasserstoffgas vgl.: Polonowska, Ber. **19**, 2402 (1886). Genvresse, Ann. ch. [6] **24**, 88 (1891). Bull. [3] **7**, 586 (1892). Hantzsch, Ann. **259**, 257 Anm. (1890). Ber. **25**, 1310 (1892). — Ueber Einwirkung von Bromwasserstoff vgl. Freer, J. pr. [2] **47**, 238, 251 (1893).

Acetessigsäure, z. B. Acetessigsäuremethylester $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (Siedepunkt 167—168°, spec. Gew. bei 9° 1·037) aus Essigsäuremethylester[1]. Zu diesen Estern gelangt man auch vom Acetessigäthylester durch Austausch des Alkylrests, wenn man den Aethylester in Gegenwart von Natriumalkoholat mit überschüssigem Methylalkohol, Amylalkohol etc. stehen lässt oder — bei Abwesenheit von Natrium — mit einem grossen Ueberschuss höherer Alkohole (Methylalkohol wirkt bei Abwesenheit von Natrium nicht ein) längere Zeit kocht[2].

Acetessigsäurenitril oder Cyanaceton[3] $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$ ist eine farblose Flüssigkeit von nur geringer Beständigkeit, die schon bei gelindem Erwärmen sich unter explosionsartigem Aufkochen polymerisirt; es entsteht aus dem dimolecularen Cyanmethyl (vgl. S. 299—300) $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CN$ durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure und aus dem α-Methylisoxazol, welches durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxymethylenaceton (S. 860—861) gebildet wird, durch Umlagerung mittelst Natriumäthylat:

$$\begin{array}{ccc} & CH - CH & \\ & \| \quad\quad \| & \\ CH_3 \cdot & C \quad\quad N & \\ & \diagdown O \diagup & \end{array} + C_2H_5 \cdot ONa = \begin{array}{l} \quad CHNa—CN \\ \quad | \\ CH_3 \cdot CO \end{array} + C_2H_5OH.$$

Aus Chloraceton und Cyankalium erhält man dimoleculares Cyanaceton $CH_3 \cdot CO \cdot$

$$\begin{array}{ll} CN & CH_3 \\ | & | \\ CH—— & C(OH) \cdot CH_2 \cdot CN \end{array}$$

. Das Imidonitril der Acetessigsäure $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CN$ oder Amidocrotonsäurenitril $CH_3 \cdot C(NH_2):CH \cdot CN$ ist das dimoleculare Cyanmethyl[4] (S. 299), welches farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 52—53° bildet.

Halogenderivate des Acetessigesters[5]. Acetessigester lässt sich durch directe Einwirkung von Chlor (auch Sulfurylchlorid) oder Brom chloriren bezw. bromiren. Es hat sich bei der Untersuchung der so entstehenden Halogenderivate das eigenthümliche Ergebniss herausgestellt, dass Chlor und Brom sich hinsichtlich des Orts, an dem sie Substitution bewirken, verschieden verhalten. Dem durch directe Chlorirung entstehenden Monochloracetessigester (Siedepunkt 193—195°, spec. Gew. bei 14° 1·19) muss seinen Reactionen zufolge die Formel des α-Chloracetessigesters $CH_3 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ beigelegt werden; bemerkt zu werden verdient, dass er gleich dem Acetessigester die Fähigkeit zur Bildung von Metallverbindungen wie $(C_6H_8ClO_3)_2Cu$ zeigt, während der durch weitere Chlorirung daraus entstehende Dichloracetessigester diese Fähigkeit nicht zeigt und daher wahrscheinlich die Formel

[1] Brandes, Ztschr. Chem. **1866**, 454. — Emmerling u. Oppenheim, Ber. **9**, 1097 (1876). — Conrad, Ann. **186**, 228 (1877).

[2] Peters, Ber. **20**, 3323 (1887). Ann. **257**, 353 (1889).

[3] Holtzwart, J. pr. [2] **39**, 237 (1889). — James, Ann. **231**, 245 (1885). — Hantzsch, Ber. **23**, 1472, 1816 (1890). — Obrégia, Ann. **266**, 335 (1891). — Claisen u. Lanzendörfer, Ber. **25**, 1787 (1892). — Burns, J. pr. [2] **47**, 120 (1893).

[4] Holtzwart, J. pr. [2] **38**, 343 (1888); **39**, 230 (1889). — Burns, J. pr. [2] **47**, 105 (1893).

[5] Conrad, Ann. **186**, 232 (1877). Ber. **11**, 2177 Anm. (1878). — Allihn, Ber. **11**, 567 (1878); **12**, 1298 (1879). — Duisberg, Ann. **213**, 137 (1882). — Lippmann, Ber. **15**, 2142 (1882). — Conrad u. Guthzeit, Ber. **16**, 1551 (1883). — Wedel, Ann. **219**, 74, 92 (1883). — Leuckart, Ber. **18**, 2093 (1885). — Ossipoff, Jb. **1887**, 1719. — Meves, Ann. **245**, 58 (1888). — Michael, J. pr. [2] **37**, 505 (1888). — Genvresse, Compt. rend. **107**, 687 (1888). Ann. ch. [6] **24**, 46 (1891). — Haller u. Held, Compt. rend. **108**, 516 (1889); **114**, 398, 452 (1892). — Schönbrodt, Ann. **253**, 168 (1889). — Hantzsch, Ber. **23**, 2339 (1890). — Nef, Ann. **266**, 77 (1891). — Steude, Ann. **261**, 27, 46 (1891). — Hantzsch u. Schiffer, Ber. **25**, 728 (1892).

$CH_3 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ besitzt. Der durch directe Bromirung erhältliche **Monobromacetessigester** (ein unter Atmosphärendruck nicht unzersetzt destillirbares Oel, spec. Gew. bei 28°: 1·511) ist dagegen seinen Reactionen zufolge als γ-Bromacetessigester $CH_2Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ anzusprechen; ein isomeres Monobromderivat scheint durch Einwirkung von Brom auf Kupferacetessigester zu entstehen. Ueber höhere Halogenderivate vgl. die Originalliteratur.

Thioacetessigester[1] $\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot CH\diagdown \;\; CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad > S \\ CH_3 \cdot CO \cdot CH\diagup \!\!-\!\! CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$ entsteht durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Acetessigester, bildet farblose Nadeln und wird durch kochende Kalilauge in Alkohol, Essigsäure und Thiodiglykolsäure (S. 749) gespalten.

Homologe des Acetessigesters. Die Homologen des Acetessigesters, deren Alkylrest an dem zwischen Carbonyl- und Carboxäthylgruppe befindlichen Kohlenstoffatom haftet, können direct aus dem Acetessigester durch Einführung von Alkylresten erhalten werden. Indem man den Natracetessigester mit Alkylhalogenen umsetzt (vgl. S. 963), gelangt man zunächst zu monalkylirten Acetessigestern $CH_3 \cdot CO \cdot CHR \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, z. B.:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + CH_3J = NaJ + CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5.$$

In diesen Monalkylacetessigestern ist nun wieder ein Wasserstoffatom durch Natrium (— aber nicht durch Kupfer[2] —) vertretbar; die so entstehenden Natriumverbindungen, auf's Neue mit Alkyljodiden umgesetzt, liefern die dialkylirten Acetessigester $CH_3 \cdot CO \cdot CR_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, z. B.:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CNa(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_2H_5J = NaJ + CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5,$$

welche nun nicht mehr ein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom enthalten.

Zur Ausführung[3] derartiger Alkylirungen löst man die berechnete Menge Natrium in 10—12 Th. absolutem Alkohol, fügt zu der Natriumäthylatlösung nach dem Erkalten den Acetessigester und das Halogenalkyl zu und digerirt bis zum Aufhören der alkalischen Reaction. Man destillirt darauf den Alkohol grösstentheils ab, scheidet aus dem Rückstand den Alkylacetessigester durch Wasser ab und rectificirt letzteren eventuell. Ueber die Geschwindigkeit der Reaction, sowie allgemeinere Bemerkungen über ihren Verlauf vgl. Conrad u. Brückner[4].

Dass die so entstehenden Verbindungen wahre Homologe des Acetessigesters sind, deren Alkylrest an Kohlenstoff gebunden ist, ergiebt sich unzweideutig aus ihren Spaltungen. Sie erleiden durch Kochen mit verdünnten Säuren oder verdünnten Alkalien die „Ketonspaltung" (S. 385 bis 386, 962) und liefern dadurch Homologe des Acetons, z. B.:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2(CH_3) + CO_2 + C_2H_5 \cdot OH;$$

[1] Buchka, Ber. **18**, 2090 (1885). — Delisle, Ber. **20**, 2008 (1887); **22**, 306 (1889). — Schönbrodt, Ann. **253**, 197 (1889). — Buchka u. Sprague, Ber. **22**, 2541 (1889). — Michaelis u. Philips, Ber. **23**, 559 (1890).

[2] Vgl. Wedel, Ann. **219**, 101 (1883). — Schönbrodt, Ann. **253**, 205 (1889).

[3] Conrad u. Limpach, Ann. **192**, 153 (1878).

[4] Ztschr. f. physik. Chem. **7**, 283 (1891).

durch concentrirte Alkalien wird daneben die zur Bildung von Essigsäurehomologen führende „Säurespaltung“ (S. 307—308, 962) bewirkt, z. B.:

$$CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot OH + CH(CH_3)_2 \cdot CO_2H + C_2H_5 \cdot OH.$$

Die Ausbildung dieser und ähnlicher „Acetessigestersynthesen“ und Spaltungen, die zuerst von Frankland und Duppa [1] ausgeführt wurden, und den Einblick in ihren Verlauf verdanken wir vor Allem den Untersuchungen, welche J. Wislicenus [2] theils selbst anstellte, theils anregte.

Die Homologen der freien Acetessigsäure [3] werden aus den Estern durch vorsichtige Verseifung in der S. 960—961 beschriebenen Weise gewonnen. Die Dimethylacetessigsäure konnte in Krystallen erhalten werden, die aber in fortwährender Zersetzung zu Kohlensäure und Isopropylmethylketon begriffen sind. Die Diäthylacetessigsäure ist verhältnissmässig beständig, so dass ihr Bariumsalz durch Eindunsten seiner Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ohne Zersetzung in Krystallen von der Zusammensetzung $[CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2]_2Ba + 2H_2O$ erhalten werden kann.

Ueber Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf homologe Acetessigester (Reduction zu Homologen der β-Oxybuttersäure) vgl. S. 759, über Einwirkung von Cyanwasserstoff S. 798—799; die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die freien Säuren vgl. S. 848—849, 851, auf die Ester S. 956.

Wässriges Ammoniak [4] wirkt auf Monalkylacetessigester in zweierlei Richtung; theils wird das entsprechende Säureamid, theils der Ester einer Amidoalkylcrotonsäure gebildet, z. B.:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + NH_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 + C_2H_5 \cdot OH$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + NH_3 = CH_3 \cdot C(NH_2) : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2O.$$

Auf Diäthylacetessigester wirkt trockenes Ammoniak und Ammoniakflüssigkeit nicht ein.

Wie der Acetessigester selbst, so können auch seine Homologen leicht chlorirt und bromirt werden. Sehr eigenthümlich und noch unerklärt sind einige Zersetzungen, welche die Bromderivate der Monalkylacetessigester erleiden [5]. Aus den Monobromderivaten entsteht durch Abspaltung vom Bromäthyl — schon beim Erwärmen für sich oder mit Wasser — eine mit der Tetrinsäure $C_5H_6O_3$ beginnende Reihe von Säuren:

$$\underset{\text{Brommethylacetessigester}}{C_7H_{11}BrO_3} - C_2H_5Br = \underset{\text{Tetrinsäure,}}{C_5H_6O_3}$$

[1] Ann. **135**, 217 (1865); **138**, 204, 328 (1865).
[2] Ann. **186**, 161 (1877); **190**, 257 (1877).
[3] Cerresole, Ber. **15**, 1874 (1882).
[4] Isbert, Ann. **234**, 170 (1886). — Peters, Ber. **20**, 3318 (1887). Ann. **257**, 339 (1890).
[5] Demarçay, Ann. ch. [5] **20**, 433 (1880). Bull. **33**, 516 (1880). — Pawlow, Ber. **16**, 486, 1871 (1883); **18c**, 182 (1885). — Fittig, Ber. **16**, 1940 (1883). — Michael, J. pr. [2] **37**, 503 (1888). — Moscheles u. Cornelius, Ber. **21**, 2603 (1888); **22**, 243 (1889). — Wolff, Ann. **260**, 87 (1890). — Walden, Ber. **24**, 2025 (1891). — Freer, Ber. **24c**, 662 (1891).

$$\underset{\text{Bromäthylacetessigester}}{C_8H_{13}BrO_3} - C_2H_5Br = \underset{\text{Pentinsäure}}{C_6H_8O_3}$$

etc.,

deren Constitution noch als fraglich bezeichnet werden muss. Aus den Dibromderivaten entstehen durch Zersetzung mit alkoholischem Kali Homologe der Fumarsäure (vgl. S. 690—691).

Methylacetessigsäureäthylester[1] $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ siedet bei 186·8°, besitzt bei 6° das spez. Gew. 1·009 und färbt sich mit Eisenchlorid tiefblau. — Dimethylacetessigsäureäthylester[2] $CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$: Siedepunkt 184°, spec. Gew. bei 16° 0·991. — Aethylacetessigsäureäthylester[3] $CH_3\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ siedet bei 198°; spec. Gew. bei 20° 0·980. — Diäthylacetessigsäureäthylester[4] $CH_3\cdot CO\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$: Siedepunkt, 218° spec. Gew. bei 20° 0·974.

Für die Gewinnung von Acetessigesterhomologen, welche auch in die endständige Methylgruppe Alkylreste eingeführt enthalten, kann man nicht vom Acetessigster selbst ausgehen; wir besitzen hierfür andere Methoden.

Ganz analog der Bildung des Acetessigesters selbst ist die Entstehung von „Propionylpropionsäureester" durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Propionsäureester[5]:

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{}{CH_2}}\cdot CO_2\cdot C_2H_5 - C_2H_5\cdot OH = CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot \underset{\displaystyle CH_3}{CH}\cdot CO_2\cdot C_2H_5.$$

Diese Reaction lässt sich indessen nicht allgemein auf die höheren Fettsäureester ausdehnen[6]; aus letzteren bilden sich vielmehr vorwiegend Dialkylester von β-Oxysäuren, wie z.B. Aethoxycaprylsäureester $(CH_3)_2CH\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ aus Isobuttersäureester.

Allgemeiner anwendbar ist das Verfahren, β-Ketonsäureester mit Hülfe der schon S. 386 erwähnten Reaction von Eisenchlorid auf Säurechloride darzustellen. Wenn man das ursprüngliche Reactionsgemisch

---

[1] Geuther, Jb. **1865**, 303. — Isbert, Ann. **234**, 188 (1886). — Roubleff, Ann. **259**, 254 (1890). — Nef, Ann. **266**, 90 (1891).

[2] Frankland u. Duppa, Ann. **138**, 328 (1865). — Wallach, Ann. **248**, 170 (1888). — Hantzsch u. Schiff, Ber. **25**, 730 (1892).

[3] Geuther, Jb. **1863**, 324; **1865**, 303. — Frankland u. Duppa, Ann. **138**, 215 (1865). — Wislicenus, Ann. **186**, 187 (1877). — Conrad u. Limpach, Ann. **192**, 155 (1878). — Miller, Ann. **200**, 281 (1880). — Wedel, Ann. **219**, 100 (1883). — James, Ann. **226**, 202 (1884). — Elion, Rec. trav. chim. 3, 231 (1884). — Isbert, Ann. **234**, 170 (1886). — Peters, Ann. **257**, 354 (1889). — Nef, Ann. **266**, 94 (1891). — Michael, J. pr. [2] **46**, 193 (1892). — Perkin, Journ. Soc. **61**, 809, 837 (1892).

[4] Frankland u. Duppa, Ann. **138**, 211 (1865). — Wislicenus, Ann. **186**, 190 (1877). — Conrad u. Limpach, Ann. **192**, 156, 157 (1878). — James, Ann. **226**, 205 (1884); **231**, 235 (1885).

[5] Hantzsch u. Wohlbrück, Ber. **20**, 1320 (1887). — Geuther, Ann. **239**, 386 (1887).

[6] Greiner, Ztschr. Chem. **1866**, 461. — Wohlbrück, Ber. **20**, 2332 (1887). — Brüggemann, Ann. **246**, 129 (1888). — Hantzsch, Ann. **249**, 54 (1888).

nicht, wie dort behufs Darstellung der Ketone angegeben ist, mit Wasser zersetzt, sondern vorsichtig in abgekühlten, absoluten Alkohol giesst, so erhält man β-Ketonsäureester[1], z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CO\cdot Cl \end{matrix} + C_2H_5\cdot OH = \begin{matrix} CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix} + HCl.$$

Ferner ist hier an die schon S. 299—300 besprochene Bildung von Imidonitrilen der β-Ketonsäuren, z. B. $CH_3\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$, durch Polymerisation der Alkylcyanide zu erinnern[2]. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung werden diese Imidonitrile in β-Ketonsäureester verwandelt[3].

Propionylpropionsäureester[4] $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (α-γ-Dimethylacetessigester) siedet bei 196—197°, besitzt bei 15° das spec. Gew. 0·987, riecht angenehm und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Er wird durch Natronlauge in Diäthylketon, Kohlensäure und Alkohol („Ketonspaltung"), durch Erhitzen mit Natriumalkohat in Propionsäureester („Säurespaltung") gespalten. Ein Wasserstoffatom kann gegen Natrium und Alkyl ausgetauscht werden. Durch Reduction mit Natriumamalgam liefert er eine Methyloxyvaleriansäure $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$, welche durch weitere Reduction mit Jodwasserstoff in Methylpropylessigsäure $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ übergeht. Durch Einwirkung von salpetriger Säure liefert er α-Oximidopropionsäureester $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (vgl. S. 960). Aus diesen Umsetzungen ergiebt sich seine Analogie mit dem Acetessigester und seine Constitution. — Das Imidonitril der Propionylpropionsäure[5] $CH_3\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$ (dimoleculares Cyanäthyl) schmilzt bei 47 — 48° und siedet bei 258°.

3. γ-Ketonsäuren.

γ-Ketonsäuren können synthetisch nach folgenden Methoden gewonnen werden:

1. Combination von Acetessigester oder seinen Monalkylderivaten mit α-halogenirten Säureestern und Ketonspaltung der dadurch entstandenen Ketodicarbonsäureester[6], z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ + CH_2Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} = NaCl + \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot \underset{\underset{CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{|}}{CH}\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix},$$

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot \underset{\underset{CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5}{|}}{CH}\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot \underset{\underset{CH_2\cdot CO_2H}{|}}{CH_2} \end{matrix} + CO_2 + 2C_2H_5\cdot OH.$$

2. Addition von Brom an β-γ- oder γ-δ-ungesättigte Säuren und Zersetzung der entstandenen Dibromsäuren durch Kochen mit Wasser

---

[1] Hamonet, Bull. [3] **2**, 334 (1889).
[2] Vgl. E. v. Meyer, J. pr. [2] **37**, 411 (1888); **38**, 336 (1888).
[3] Bouveault, Compt. rend. **111**, 531 (1890). Bull. [3] **4**, 637 (1890).
[4] Hellon u. Oppenheim, Ber. **10**, 700 (1877). — Israel, Ann. **231**, 197 (1885). — Hantzsch u. Wohlbrück, Ber. **20**, 1320 (1887). — Pingel, Ann. **245**, 84 (1888). — Hamonet, Bull. [3] **2**, 338 (1889).
[5] E. v. Meyer, J. pr. [2] **37**, 411 (1888). — Burns, J. pr. [2] **43**, 406 (1891); **47**, 105 (1893).
[6] Vgl. Bischoff, Ann. **206**, 313 (1879).

oder in schwach alkalischer Lösung[1]; es entstehen hierbei zunächst Bromlactone, z. B.:

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H + Br_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$$
$$= CH_3\cdot CH_2\cdot \underset{|\quad\quad\quad\quad|}{CH\cdot CHBr\cdot CH_2} + HBr,$$
$$O\text{———}CO$$

welche dann der Hauptmenge nach in Oxylactone:

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CH\cdot CHBr\cdot CH_2 \;(O\text{———}CO) + H_2O = CH_3\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \;(O\text{———}CO) + HBr$$

übergehen, zum Theil aber infolge der Reactionen:

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CH\cdot CHBr\cdot CH_2 \;(O\text{———}CO) - HBr = CH_3\cdot CH_2\cdot C:CH\cdot CH_2 \;(O\text{——}CO) \quad \text{(vgl. S. 789)}$$

$$CH_3\cdot CH_2\cdot C:CH\cdot CH_2 \;(O\text{——}CO) + H_2O = CH_3\cdot CH_2\cdot C(OH):CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$$
$$= CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

γ-Ketonsäuren liefern.

Die γ-Ketonsäuren zeigen im Gegensatz zu den β-Ketonsäuren (vgl. S. 960) keine Neigung, die Carboxylgruppe abzuspalten; sie sind in freiem Zustand so beständig, dass sie unzersetzt destillirt werden können.

Wenn man sie aber längere Zeit im Sieden erhält, so erleiden sie Wasserabspaltung und gehen in ungesättigte Lactone (S. 789) über[2], z. B.:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$$
$$= CH_3\cdot C(OH):CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \quad \text{oder} \quad CH_2:C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$$
$$= H_2O + CH_3\cdot C:CH\cdot CH_2 \;(O\text{——}CO) \quad \text{oder} \quad CH_2:C\cdot CH_2\cdot CH_2 \;(O\text{——}CO).$$

Durch Reduction mit Natriumamalgam liefern sie γ-Oxysäuren bezw. γ-Lactone (S. 761), durch Oxydation mit Salpetersäure[3] Bernsteinsäure bezw. homologe Bernsteinsäuren.

Die Natur dieser Säuren als Ketonsäuren ist nicht unbestritten; nach Bredt[4] wären sie vielmehr als Oxy-γ-Lactone aufzufassen, z. B.:

$$CH_3\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2 \;(O\text{——}CO) \quad \text{statt} \quad CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH;$$

Näheres über diese Frage vgl. S. 974 bei Lävulinsäure.

Lävulinsäure $C_5H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (β-Acetopropion-

[1] Fittig, Ann. **268**, 55 (1891).

[2] Wolff, Ann. **229**, 249 (1885). — Thorne, Ber. **18**, 2263 (1885). — Vgl. auch Bischoff, Ber. **23**, 621 (1890).

[3] Tollens, Ann. **206**, 257 (1881). — Bischoff, ebenda, 326, 335.

[4] Ann. **236**, 225 (1886); **256**, 314 (1890). — Vgl. dagegen Michael, J. pr. [2] **37**, 480 (1888); **44**, 124 (1891). — Perkin, Journ. Soc. **61**, 811, 838 (1892).

säure) ist der Prototyp der γ-Ketonsäuren. Sie ist von NOELDECKE[1] entdeckt, von TOLLENS[2] besonders eingehend untersucht. Sie entsteht, wie TOLLENS fand, aus Hexosen (besonders leicht aus *d*-Fructose (Lävulose), daher der Name Lävulinsäure) und demnach auch aus Polysacchariden, welche bei der hydrolytischen Spaltung Hexosen liefern, durch Kochen mit verdünnten Säuren (vgl. S. 895). Diese Bildung[3] ist so allgemein, dass die Entstehung der Lävulinsäure in dieser Reaction als Reagens auf die Zugehörigkeit eines Kohlenhydrats zur Hexosegruppe benutzt werden kann. Man bedient sich dieses merkwürdigen und in seinem Verlauf schwer erklärbaren Processes auch am besten zur Darstellung der Lävulinsäure.

Darstellung[4]: 3 kg gepulverte Kartoffelstärke werden in 3 Liter Salzsäure (spec. Gew. 1·1) auf dem Wasserbade unter Umrühren eingetragen, bis alles zu einem dünnen Syrup gelöst ist, der nun unter Rückfluss 20 Stunden im stark kochenden Wasserbade erwärmt wird. Man presst darauf von der ausgeschiedenen Huminsubstanz ab und destillirt aus der abgepressten Flüssigkeit im Wasserbade und unter vermindertem Druck das Wasser, die Salzsäure und Ameisensäure ab. Der rückständige Syrup wird dann aus dem Oelbade im Vacuum destillirt und liefert etwa 390 g krystallisirte Lävulinsäure.

Lävulinsäure bildet harte strahlige oder blättrige Krystalle, schmilzt bei + 33·5°, siedet bei rascher Destillation unter nur geringer Zersetzung bei 250°, besitzt bei 20° in überschmolzenem Zustand das specifische Gewicht[5] 1·139 und ist in Wasser leicht löslich.

Lävulinsäure ist synthetisch[6] nach Bildungsweise 1. (vgl. S. 971 die Gleichungen) und Bildungsweise 2. (aus Allylessigsäure $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$) gewonnen worden. Diese Bildungen, ferner ihre Ueberführbarkeit durch Reduction[7] in Valerolacton und normale Valeriansäure, durch Oxydation in Bernsteinsäure beweisen, dass sie normale Structur besitzt, und dass das γ-Kohlenstoffatom (zur Carboxylgruppe) mit Sauerstoff verbunden ist.

Da die Lävulinsäure zu den allgemeinen Reactionen der Carbonylverbindungen — Bildung eines Oxims (vgl. S. 975), Hydrazons, Cyanhydrins, Mercaptols[8] — sich befähigt erweist, so liegt es am nächsten, sie der Formel $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ entsprechend als Ketonsäure aufzufassen.

---

[1] Ann. **149**, 224 (1868).

[2] GROTE u. TOLLENS, Ann. **175**, 181 (1874). — GROTE, KEHRER u. TOLLENS, Ann. **206**, 207, 226, 233, 257 (1881). — TOLLENS, Ber. **14**, 1950 (1881). — KENT u. TOLLENS, Ann. **227**, 227 (1884). — BLOCK, KREKELER u. TOLLENS, Ann. **238**, 287 (1886). — WEHMER u. TOLLENS, Ann. **243**, 314 (1887).

[3] Vgl. auch BENTE, Ber. **8**, 416 (1875); **9**, 1157 (1876). — CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. **18**, 439 (1885).

[4] RISCHBIETH, Ber. **20**, 1773 (1887).

[5] PERKIN, Journ. Soc. **61**, 838 (1892).

[6] NÖLDECKE, Ann. **149**, 228 (1868). — CONRAD, Ann. **188**, 222 (1877). Ber. **11**, 2177 (1878). — FITTIG u. URBAN, Ann. **268**, 65 (1891).

[7] FITTIG u. L. WOLFF, Ann. **208**, 104 (1881).

[8] Vgl. BONGARTZ, Ber. **21**, 485 (1888).

Nun entsteht aber durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf freie Lävulinsäure (schon beim Stehenlassen), ferner durch Umsetzung zwischen lävulinsaurem Silber und Acetylchlorid die „Acetyllävulinsäure“[1] — eine Verbindung, welche bei 78—79° schmilzt und bei höherem Erhitzen in Essigsäure und die Angelicalactone (S. 789) gespalten wird; da diese Verbindung aus heissem Alkohol unverändert umkrystallisirt werden kann, so ist es nicht wahrscheinlich, dass sie ein gemischtes Säureanhydrid (vgl. S. 353):

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$$

ist; vielmehr passt sich ihrem Verhalten besser die Structurformel:

$$\begin{array}{c} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_2H_3O\cdot O \quad O\text{---}CO \end{array}$$

an, welche durch einige andere Bildungsweisen derselben Substanz fast unzweifelhaft festgestellt ist; sie bildet sich nämlich auch aus Angelicalacton (S. 789) durch directe Fixirung von Essigsäure, ferner aus dem durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Angelicalacton entstehenden γ-Chlorvalerolacton (Lävulinsäurechlorid), das auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Lävulinsäure erhalten wird, durch Umsetzung mit Silberacetat:

$$\begin{array}{c} CH_3\cdot C:CH\cdot CH_2 \\ O\text{------}CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ Cl \quad O\text{---}CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_2H_3O\cdot O \quad O\text{---}CO \end{array}.$$

Ihre Entstehung aus Lävulinsäure wäre daher am einfachsten zu deuten, wenn man für Lävulinsäure sowie ihr Silbersalz die Formeln:

$$\begin{array}{c} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ OH \quad O\text{---}CO \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ AgO \quad O\text{---}CO \end{array}$$

acceptirte, mit denen die übrigen Umsetzungen der Lävulinsäure auch ziemlich gut in Einklang gebracht werden können. Bedenklich, wenn auch vielleicht nicht ganz ohne Analogie, erscheint nur dabei, dass die Säurenatur der Lävulinsäure durch eine alkoholische Hydroxylgruppe bedingt sein soll. Uebrigens lassen sich die Bildungsreactionen der Acetylverbindung aus Lävulinsäure auch mit der Ketonsäureformel der Lävulinsäure ungezwungen erklären:

1. $$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH + (CH_3\cdot CO)_2O = \begin{array}{c} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH \\ C_2H_3O\cdot O \quad O\cdot C_2H_3O \end{array}$$
$$= \begin{array}{c} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_2H_3O\cdot O \quad O\text{---}CO \end{array} + C_2H_3O\cdot OH.$$

2. $$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot OAg + CH_3\cdot COCl = \begin{array}{c} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot OAg \\ C_2H_3O\cdot O \quad Cl \end{array}$$
$$= \begin{array}{c} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_2H_3O\cdot O \quad O\text{---}CO \end{array} + AgCl.$$

3. $$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH + CH_3\cdot CO\cdot Cl = \begin{array}{c} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot OH \\ Cl \quad O\cdot C_2H_3O \end{array}$$
$$= \begin{array}{c} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ Cl \quad O\text{---}CO \end{array} + C_2H_3O\cdot OH,$$

[1] Bredt, Ann. **236**, 225 (1886); **256**, 314 (1890). — Autenrieth, Ber. **20**, 3191 (1887). — Vgl. auch Magnanini, Ber. **21**, 1523 (1888).

$$\begin{array}{c} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \diagup\ \diagdown\quad\ \ | \\ Cl\quad O — CO \end{array} + CH_3\cdot CO\cdot OAg = AgCl + \begin{array}{c} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \diagup\ \diagdown\quad\ \ | \\ C_2H_3O\cdot O\quad O — CO \end{array}.$$

Die für die Entstehung des sogenannten Lävulinsäurechlorids (Chlorvalerolacton) aus Lävulinsäure und Acetylchlorid unter 3. gegebene Gleichung dürfte sogar plausibler sein, als die bei Annahme der Lactonformel sich ergebende Bildungsgleichung:

$$\begin{array}{c} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \diagup\ \diagdown\quad\ \ | \\ OH\quad O — CO \end{array} + C_2H_3O\cdot Cl = \begin{array}{c} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \diagup\ \diagdown\quad\ \ | \\ Cl\quad O — CO \end{array} + C_2H_3O\cdot OH;$$

im letzteren Falle sollte man viel eher eine Wirkung des Acetylchlorids im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{c} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \diagup\ \diagdown\quad\ \ | \\ OH\quad O — CO \end{array} + C_2H_3O\cdot Cl = \begin{array}{c} CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \diagup\ \diagdown\quad\ \ | \\ C_2H_3O\cdot O\quad O — CO \end{array} + HCl$$

erwarten. Es scheint demnach kaum angezeigt, die Ketonsäureformel zu Gunsten der Oxylactonformel fallen zu lassen.

Unter den Salzen der Lävulinsäure ist namentlich das Silbersalz $C_5H_7O_3Ag$ charakteristisch, das aus kochendem Wasser in ausgefranzten Blättchen krystallisirt. Zum Nachweis der Lävulinsäure eignet sich ferner die durch Bromirung in Chloroformlösung aus Lävulinsäure entstehende Dibromlävulinsäure[1] $C_5H_6Br_2O_3$, welche farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 114—115° bildet. — Lävulinsäureäthylester[2] $C_5H_7O_3.C_2H_5$ siedet bei 203—204°, besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·016 und ist in Wasser leicht löslich. — Das Oxim der Lävulinsäure[3] $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (γ-Isonitrosovaleriansäure) schmilzt bei 95—96°, ist in Wasser leicht löslich und wird durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in Methylsuccinimid $\begin{array}{l} CH_2—CO \\ | \\ CH_2—CO \end{array}\!\!>N\cdot CH_3$ verwandelt (Beckmann'sche Umlagerung, vgl. S. 391); K = 0·0023. — Ueber Einwirkung von salpetriger Säure[4] und von Phosphorpentachlorid[5] auf Lävulinsäure vgl. die Originalliteratur.

Homologe der Lävulinsäure. α-Methyllävulinsäure[6] $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (nach Methode 1 [S. 971] durch Combination von Acetessigester mit α-Brompropionsäureester) siedet bei 247—248°. β-Methyllävulinsäure[7] $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (durch Methylirung von Acetbernsteinsäureester (vgl. S. 985—986) und darauffolgende Ketonspaltung) siedet bei 242° und erstarrt bei − 12° krystallinisch. δ-Methyllävulinsäure[8] $CH_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (aus Hydrosorbinsäure,

---

[1] Vgl. Wolff, Ann. **229**, 266 Anm. (1885); **260**, 80 (1890).

[2] Conrad, Ann. **188**, 225 (1877). — Grote, Kehrer u. Tollens, Ann. **206**, 221 (1881). — Neugebauer, Ann. **227**, 100 (1883). — Michael, J. pr. [2] **44**, 114 (1891). — Wegscheider, Monatsh. **13**, 266 (1892).

[3] Müller, Ber. **16**, 1617 (1883). — Rischbieth, Ber. **20**, 2669 (1887). — Bredt u. Boeddinghaus, Ann. **251**, 316 (1889). — Dollfus, Ber. **25**, 1927, 1930 (1892). — Michael, J. pr. [2] **44**, 116 (1891). — Hantzsch u. Miolati, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 23 (1892).

[4] Hantzsch u. Wohlbrück, Ber. **20**, 1323 (1887).

[5] Seissl, Ann. **249**, 278 (1888).

[6] Bischoff, Ann. **206**, 321 (1879). — Zelinsky, Ber. **20**, 2017 (1887). — Zanetti, Ber. **24c**, 649 (1891).

[7] Bischoff, Ann. **206**, 332 (1879). — Grünewald, Ber. **20**, 2585 (1887).

[8] Fittig u. Hillert, Ann. **268**, 69 (1891).

Bildungsgleichung s. S. 972) schmilzt bei 32—33°. — αα-**Dimethyl-lävulinsäure**[1] $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ (**Mesitonsäure**) entsteht neben anderen Verbindungen durch Einwirkung von Cyankalium auf die S. 411 erwähnten chlorhaltigen Produkte der Condensation des Acetons durch Salzsäure:

$$(CH_3)_2CO + CH_3\cdot CO\cdot CH_3 + HCl = (CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O,$$
$$(CH_3)_2CCl\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + KCN = (CH_3)_2C(CN)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + KCl,$$
$$(CH_3)_2C(CN)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + 2H_2O = (CH_3)_2C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 + NH_3.$$

Sie schmilzt bei 74°, siedet unter 15 mm Druck bei 138°, giebt durch Oxydation Dimethylmalonsäure, durch Erhitzen Dimethylangelicalacton (vgl. S. 789). — α-**Aethyllävulinsäure**[2] $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$ ist durch Combination von Acetessigester mit α-Brombuttersäureester (vgl. Methode 1 auf S. 971) erhalten.

4. δ-Ketonsäuren etc.

δ-Ketonsäuren[3] werden durch Combination von Acetessigester oder seinen Monalkylderivaten mit β-Jodpropionsäureester und darauffolgende Ketonspaltung gewonnen (vgl. S. 765). — Die **γ-Acetobuttersäure**, $C_6H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (einfachste δ-Ketonsäure), schmilzt bei + 13°, siedet bei 274—275° und zieht aus der Luft begierig Wasser an, um ein bei 35—36° schmelzendes Hydrat $C_6H_{12}O_4$ zu bilden, das über Schwefelsäure sein Wasser wieder abgiebt. — Interessant ist die Bildung eines Chlorderivats dieser Säure aus einem Benzolderivat, dem Resorcin:

$$\begin{array}{ccc} & C(OH) & \\ CH & & CH \\ | & & \| \\ CH & & C(OH) \\ & CH & \end{array};$$

durch fortgesetzte Chlorirung kann letzteres in Heptachlorresorcin (Heptachlordiketo-hexamethylen):

$$\begin{array}{l} CCl_2—CO—CCl_2 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CHCl—CCl_2—CO \end{array}$$

übergeführt werden, welches nun durch Einwirkung von unterchloriger Säure die **Octochlor-γ-Acetobuttersäure**[4]:

$$\begin{array}{l} CCl_2\cdot CO\cdot CCl_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CHCl\cdot CCl_2\cdot CO \end{array} + \begin{array}{l} Cl \\ | \\ OH \end{array} = \begin{array}{l} CCl_2\cdot CO\cdot CCl_2 \\ | \\ CHCl\cdot CCl_2\cdot CO\cdot OH \end{array}$$

liefert; diese Säure bildet dicke, farblose Nadeln, schmilzt bei 139—140°, wird durch kalte Sodalösung in Chloroform und Pentachlorglutarsäure $CO_2H\cdot CCl_2\cdot CHCl\cdot CCl_2\cdot CO_2H$ gespalten, durch Kochen mit Wasser in Tetrachlordiketopentamethylen (vgl. S. 980) verwandelt:

$$\begin{array}{l} CCl_2\cdot CO\cdot CCl_3 \\ | \\ CHCl\cdot CCl_2\cdot CO_2H \end{array} + H_2O = CO_2 + 4HCl + \begin{array}{l} CCl\cdot CO \\ \| \\ CCl\cdot CO \end{array}\!\!> CCl_2.$$

---

[1] Pinner, Ber. **14**, 1072 (1881); **15**, 578 (1882). — Anschütz u. Gillet, Ann. **247**, 99 (1888). — Weidel u. Hoppe, Monatsh. **13**, 610 (1892).

[2] Thorne, Journ. Soc. **39**, 340 (1881). — Fittig u. Young, Ann. **216**, 39 (1882).

[3] Fittig u. Wolff, Ann. **216**, 129 (1882). — Fittig u. Christ, Ann. **268**, 113 (1891).

[4] Zincke u. Rabinowitsch, Ber. **24**, 913 (1891). — Zincke u. v. Lohr, Ber. **25**, 2219 (1892).

Säuren, welche zwischen die Carbonylgruppe und Carboxylgruppe noch mehr als drei Zwischenglieder eingeschaltet enthalten, sind mit Hülfe von Acetessigestersynthesen (vgl. z. B. S. 994) erhalten worden[1].

B. Gesättigte einbasische Ketonsäuren bezw. Ketoaldehydsäuren mit mehreren Carbonylgruppen.

Die denkbar einfachste hierher gehörige Substanz — die **Glyoxalcarbonsäure** $CHO \cdot CHO \cdot CO_2H$ — ist als solche allerdings nicht bekannt, wohl aber als Dioxim $CH(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$ (Dioximidopropionsäure[2]), welches aus Dibrombrenztraubensäure $CHBr_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ durch Einwirkung von Hydroxylamin entsteht. Dasselbe ist in zwei stereoisomeren Formen (vgl. Chlorglyoxime S. 866) erhalten, deren eine bei 141—143° schmilzt, in Wasser leicht löslich ist, die Dissociationsconstante $K = 0 \cdot 4174$ besitzt und durch Behandlung mit Salzsäure oder auch durch spontane Umlagerung in die zweite, bei 172° schmelzende, weniger lösliche Modification ($K = 0 \cdot 285$) übergeht; beide Modificationen geben mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung.

Auch die sich daran anschliessende **Methylglyoxalcarbonsäure** $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$ (Diketobuttersäure) ist nur in Form der Oxime:

$$CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H \quad \text{und} \quad CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$$

bekannt. Der Aethylester des Monoxims $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ist der sogenannte Isonitrosoacetessigester[3], welcher aus Acetessigester durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + NO \cdot OH = CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2O,$$

aus Chloroform in farblosen, glasglänzenden Säulen krystallisirt, bei 52—54° schmilzt, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in Wasser schwieriger löslich ist und sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe löst (vgl. S. 850). Durch Einwirkung von Hydroxylamin liefert er einen Diisonitrosobuttersäureester[4] $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Methylglyoximcarbonsäureester), welcher aus Aether in weissen Nadeln krystallisirt, bei 115° sich röthlich färbt, bei 142° unter Gasentwickelung schmilzt, mit Alkalien sich nicht färbt, in ammoniakalischer Lösung mit Kupferacetat eine grüne Fällung liefert; dieser Methyl-syn-glyoximcarbonsäureester kann durch Natronlauge zu der entsprechenden Säure verseift werden und wird durch Behandlung mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung in eine stereoisomere Modification — den Methylamphiglyoximcarbonsäureester — verwandelt, welche bei 132° schmilzt, mit Kupferacetat weder eine Fällung noch eine Färbung liefert und durch Lösen in Aetznatron wieder in den ursprünglichen Ester umgewandelt wird. Ueber ähnliche Isomerieverhältnisse vgl. S. 866. Die Diisonitrosobuttersäure wird von kalter Salpetersäure zu dem Hyperoxyd[5]:

---

[1] Kipping u. Perkin jun., Journ. Soc. **55**, 338 (1889); **57**, 36 (1890). — Perkin jun., Journ. Soc. **57**, 230 (1890). — Kipping u. Mackenzie, Ber. **24c**, 729 (1891).

[2] Söderbaum, Ber. **25**, 904 (1892). — Hantzsch u. Miolati, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 25 (1892).

[3] V. Meyer, Ber. **10**, 2077 (1877). — V. Meyer u. Züblin, Ber. **11**, 320 (1878). — Wleügel, Ber. **15**, 1050 (1882). — Ceresole, ebenda, 1826. — Knorr, Ber. **17**, 1641 (1884). — Lang, Ber. **20**, 1327 (1887).

[4] Ceresole u. Koeckert, Ber. **17**, 821 (1884). — Nussberger, Ber. **25**, 2142, 2152 (1892). — Hantzsch u. Miolati, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 27 (1892).

[5] Angeli, Ber. **26**, 594 (1893).

$$\begin{array}{l} CH_3-C-C-CO_2H \\ \quad\; \| \quad\;\; | \\ \quad\; N \quad N \\ \quad\; | \quad\;\; | \\ \quad\; O-O \end{array}$$

oxydirt, welches farblose Tafeln bildet, wasserfrei bei 92° schmilzt und in Wasser sehr leicht löslich ist.

Die **Diacetylcarbonsäure** $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Diketovaleriansäure) ist ebenfalls nur als Oxim bekannt. Ihr Monoxim[1] $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Isonitrosolävulinsäure) entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetbernsteinsäure (vgl. S. 985—986):

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2H \\ \quad | \\ \quad CH_2 \cdot CO_2H \end{array} + NO \cdot OH = \begin{array}{l} CH_3 \cdot CO \cdot C:N \cdot OH \\ \quad | \\ \quad CH_2 \cdot CO_2H \end{array} + CO_2 + H_2O.$$

bildet weisse Krystalle, welche sich bei 110° bräunen und bei 119° unter Zerfall in Kohlensäure und Diacetylmonoxim schmelzen, löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und liefert durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure Diacetyl.

Isomer mit der Diacetylcarbonsäure ist die **Glyoxylpropionsäure**[2] $CHO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, welche aus Dibromlävulinsäure (S. 975) durch Kochen mit Wasser als Hauptprodukt neben kleinen Mengen von Kohlensäure und Diacetyl entsteht. Die Dibromlävulinsäure besitzt wahrscheinlich die Structur $CH_3 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, ihr Uebergang in Glyoxylpropionsäure ist vielleicht durch die vorübergehende Bildung eines Trimethylenderivats zu erklären:

$$\begin{array}{l} CO \\ | \\ CH_3 \end{array} \!\!\!\searrow CBr_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H - 2HBr = \begin{array}{l} CO \\ | \\ CH \end{array} \!\!\!> C \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$$

$$\begin{array}{l} CO \\ | \\ CH \end{array} \!\!\!> C \cdot CH_2 \cdot CO_2H + H_2O = \begin{array}{l} CO \\ | \\ CHO \end{array} \!\!\!\searrow CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$$

Die Glyoxylpropionsäure selbst ist als firnissartige Masse erhalten; ihre Constitution ergiebt sich aus dem glatten Uebergang in Bernsteinsäure durch Oxydation und aus der Ueberführbarkeit in ein Dioxim $CH(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Diisonitrosovaleriansäure); letzteres schmilzt bei 136° und liefert durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure ein inneres Anhydrid:

$$\begin{array}{r} CH=N \\ | \quad\;\; \\ CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C=N \end{array} \!\!> O$$ (Furazanpropionsäure, vgl. auch S. 983, 989).

Als dritte isomere Säure $C_5H_6O_4$ ist die **Acetbrenztraubensäure**[3] $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ anzuführen. Ihr Aethylester entsteht durch Condensation von Aceton mit Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_2H_5 \cdot OH,$$

siedet bei 213—215°, besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·128, erstarrt in der Kälte zu einer bei 18° wieder schmelzenden krystallinischen Masse und liefert Metallverbindungen.

Diacetylessigsäure[4] $(CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CO_2H$ (Acetylacetoncarbonsäure) ent-

---

[1] Thal, Ber. **25**, 1719 (1892). [2] Wolff, Ann. **260**, 79 (1890).

[3] Claisen u. Stylos, Ber. **20**, 2189 (1887); **21**, 1141 (1888). — Farbwerke Höchst a/M., Ber. **21 c**, 679 (1888). — Claisen, Ber. **22**, 3271 (1889); **24**, 128 (1891). — Perkin, Journ. Soc. **61**, 820, 853 (1892).

[4] James, Ann. **226**, 210 (1884). — Elion, Rec. trav. chim. **2**, 33, 202 (1883); **3**, 248 (1884). — Gustavson, J. pr. [2] **37**, 108 (1888). — v. Pechmann, Ber. **25**, 1047 (1892). — Perkin, Journ. Soc. **61**, 823, 854 (1892).

steht in Form ihres Aethylesters durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natracetessigester:

$$(CH_3\cdot CO)CHNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + CH_3\cdot COCl = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + NaCl,$$

ferner aus dem S. 853 erwähnten Reactionsprodukt von Aluminiumchlorid auf Acetylchlorid durch Zersetzung mit Alkohol. Der Aethylester siedet unter geringer Zersetzung bei etwa 210°, besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·095, riecht angenehm und ist eine starke Säure, die Acetate zersetzt; sein Kupfersalz ist wasserhaltig himmelblau, wasserfrei smalteblau und schmilzt bei 148°; durch Wasser wird er bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Acetessigester und Essigsäure zersetzt. Während man seine Homologen $(CH_3\cdot CO)_2CR\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ nicht aus seiner Natriumverbindung durch Umsetzung mit Halogenalkylen gewinnen kann, lassen sie sich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Homologen des Natracetessigesters darstellen.

Triacetylessigester[1] $(CH_3\cdot CO)_3C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ kann nicht aus der Natriumverbindung des Diacetylessigesters durch Einwirkung von Acetylchlorid erhalten werden, entsteht dagegen neben Diacetylessigester durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natracetessigester oder besser Kupferacetessigester, ferner durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf eine alkalisch gehaltene Lösung von Acetessigester. Er ist in Alkalien nicht löslich und siedet unter geringer Zersetzung bei 212—214°.

Ueber **Diacetylvaleriansäure**[2] und **Diacetylcapronsäure**[3] vgl. die Originalliteratur.

Zu den Diketonsäuren gehört vielleicht auch die S. 519 erwähnte **Stearoxylsäure**[4] und die durch Oxydation von Behenolsäure entstehende **Dioxybehenolsäure**[5] $C_{22}H_{40}O_4$.

C. Ungesättigte einbasische Ketonsäuren.

Ester von ungesättigten einbasischen Ketonsäuren können aus dem Acetessigester durch Einführung von ungesättigten Radicalen (vgl. S. 968) erhalten werden[6], z. B. **Allylacetessigester** $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Siedepunkt 206°, spec. Gew. bei 20° 0·982) und **Diallylacetessigester** $(CH_2:CH\cdot CH_2)_2C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Siedepunkt 239—241°, spec. Gew. bei 25° 0·948). — Eine fernere Bildungsweise besteht in der Condensation von Aldehyden mit Acetessigester[7], z. B.:

$$CH_3\cdot CHO + \begin{matrix} CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CO\cdot CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3\cdot CH:C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CO\cdot CH_3 \end{matrix} + H_2O.$$

Nach beiden Reactionen erhält man Ketonsäureester, deren doppelte Bindung in einer Seitenkette, nicht direct zwischen Carbonyl- und Carboxylgruppe sich befindet.

Die **β-Acetakrylsäure**[8] $CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ ist der einfachste Repräsentant solcher ungesättigter einbasischer Ketonsäuren, deren Doppelbindung zwischen Carbonyl- und Carboxylgruppe eingeschaltet ist. Sie entsteht neben Hydroxylävulin-

---

[1] Nef, Ann. **266**, 61, 102 (1891). — v. Pechmann, Ber. **25**, 1046 (1892).

[2] Perkin jun., Journ. Soc. **57**, 227 (1890).

[3] Kipping u. Perkin, Journ. Soc. **55**, 333, 345 (1889).

[4] Overbeck, Ann. **140**, 63 (1866). — Hazura u. Grüssner, Monatsh. **9**, 953 (1888).

[5] Hausskecht, Ann. **143**, 46 (1867). — v. Grossmann, Ber. **26**, 644 (1893).

[6] Zeidler, Ann. **187**, 33 (1877). — C. Wolff, Ann. **201**, 45 (1880). — O. Hofmann, ebenda, 73. — James, Ann. **226**, 206 (1884).

[7] Claisen u. Matthews, Ann. **218**, 170 (1883).

[8] Wolff, Ber. **20**, 426 (1887). Ann. **264**, 229 (1891). — Hill u. Hendrixson, Ber. **23**, 452 (1890). — Angeli u. Chiussi, Ber. **25**, 2205 (1892). — Koenigs u. Wagstaffe, Ber. **26**, 554 (1893).

säure aus Bromlävulinsäure durch Einwirkung von Sodalösung oder besser durch Erhitzen mit Natriumacetat:

$$CH_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H - HBr = CH_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H,$$

ferner aus Chloralaceton (S. 874) durch Kochen mit verdünnter Sodalösung, bildet glänzende Blättchen, schmilzt bei 125° und liefert mit Barytwasser Aceton und Oxalsäure neben einer zweibasischen Säure $C_9H_8O_5$.

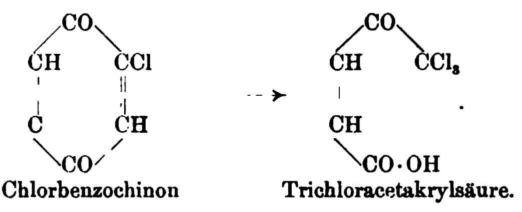
Interessant ist die Bildung von Halogenderivaten der Acetakrylsäure aus cyclischen Verbindungen durch Aufspaltung ringförmiger Atomgruppirungen zur offenen Kette. Als Dibromacetakrylsäure[1]:

$$CH_3\cdot CO\cdot CBr:CBr\cdot CO_2H$$

ist wahrscheinlich eine Säure aufzufassen, welche aus Tribromthiotolen:

$$\begin{array}{ccc} CBr & — & CBr \\ | & & \\ CH_3\cdot C & & CBr \\ & \diagdown S \diagup & \end{array}$$

durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure entsteht. — Trichloracetakrylsäure[2] $CCl_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ (Trichlorphenomalsäure) entsteht neben anderen Produkten aus Benzol und aus Benzochinon durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Schwefelsäure; sie bildet kleine glänzende Blättchen, schmilzt bei 131—132°, riecht angenehm, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, in kaltem Wasser schwer. in heissem leicht löslich, zerfällt beim Erwärmen mit Barytwasser in Chloroform und Maleïnsäure und addirt Brom (zwei Atome); ihre Bildung ist leicht verständlich, wenn man sich aus Benzol bezw. Chinon zunächst Monochlorchinon gebildet denkt, welches dann der Spaltung unter Eliminirung eines Kohlenstoffatoms unterliegt:



Chlorbenzochinon Trichloracetakrylsäure.

— Perchloracetakrylsäure[3] $CCl_3\cdot CO\cdot CCl:CCl\cdot CO_2H$ entsteht als Chlorid aus dem S. 976 erwähnten Tetrachlordiketopentamethylen (also mittelbar auch aus einem Benzolderivat, dem Resorcin) durch Einwirkung von Chlor:

$$\begin{array}{l} CCl\cdot CO \\ | \\ CCl\cdot CO \end{array} \!\!> CCl_2 + Cl_2 = \begin{array}{l} CCl\cdot CO\cdot CCl_3 \\ | \\ CCl\cdot COCl \end{array};$$

aus dem Chlorid erhält man durch Zersetzung mit Wasser die Säure, welche wasserfrei bei 83—84° schmilzt und durch Alkalien in Chloroform und Dichlormaleïnsäure (S. 737) gespalten wird.

Chlorderivate der **Acetylcrotonsäure**[4] $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ sind aus dem Pentachlorresorcin (vgl. S. 976) erhalten worden; z. B.:

[1] Angeli u. Ciamician, Ber. **24**, 77 (1891).

[2] Carius, Ann. **142**, 129 (1867). — Kekulé u. Strecker, Ann. **223**, 170 (1884). — Anschütz, Ann. **254**, 152 (1889).

[3] Zincke u. v. Lohr, Ber. **25**, 2221, 2227 (1892).

[4] Zincke u. Rabinowitsch, Ber. **23**, 3769, 3779 (1890). — Zincke u. Fuchs, Ber. **25**, 2690, 2694 (1892); **26**, 498 (1893). — Zincke u. v. d. Linde, Ber. **26**, 319 (1893).

$$\begin{array}{c} CO \\ CCl \quad CCl_2 \\ | \quad\quad | \\ CH \quad CO \\ CCl_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CO \\ CCl \quad CHCl_2 \\ | \\ CH \quad CO\cdot OH \\ CCl_2 \end{array}.$$

II. Zweibasische Ketonsäuren.

Analog der Systematik, welche für die Dicarbonsäuren (Kap. 25 und 26) und die Oxydicarbonsäuren (Kap. 30) festgehalten ist, möge nun auch für die Classificirung der „Ketodicarbonsäuren" die gegenseitige Stellung der beiden Carboxylgruppen als bestimmend angesehen werden.

A. Ketoderivate der Malonsäure und der Malonsäurehomologen.

Von der Malonsäure selbst kann man als denkbar einfachste zweibasische Ketonsäure die Verbindung

$$CO_2H\cdot CO\cdot CO_2H,$$

aus zwei Carboxylgruppen und einer Carbonylgruppe bestehend, ableiten. Eine Säure, welche ihren Bildungsweisen und Reactionen zufolge diese Formel besitzen könnte, liegt in der Mesoxalsäure vor. Allein es sei gleich bemerkt, dass diese Säure weder in freiem Zustand wasserfrei bekannt ist, noch auch wasserfreie Salze bildet[1]. Man fasst daher allgemein die Mesoxalsäure als Dioxymalonsäure $CO_2H\cdot C(OH)_2\cdot CO_2H$ auf (vgl. S. 793, vgl. ferner Chloralhydrat S. 864—865, Glyoxylsäure S. 948); da sie indessen die typischen Reactionen der Carbonylverbindungen zeigt und einen Ester liefert, der sich von der wasserfreien Säure $CO_2H\cdot CO\cdot CO_2H$ ableitet, so rechtfertigt sich andererseits ihre Einreihung in die Gruppe der Ketonsäuren.

Mesoxalsäure $C_3H_4O_6$ ist von Wöhler und Liebig[2] zuerst durch Spaltung eines Harnsäurederivats — des Alloxans (S. 1078), welches einen Harnstoffabkömmling der Mesoxalsäure darstellt, — erhalten worden:

$$\underset{\text{Alloxan}}{CO\begin{matrix} \diagup NH-CO \diagdown \\ \diagdown NH-CO \diagup \end{matrix}C(OH)_2} + 2H_2O = \underset{\text{Harnstoff}}{CO\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}} + \underset{\text{Mesoxalsäure}}{\begin{matrix} OH-CO \diagdown \\ OH-CO \diagup \end{matrix}C(OH)_2};$$

die Spaltung des Alloxans durch Baryt bildet auch gegenwärtig die bequemste Darstellungsweise[3] der Säure. Beweisend für ihre Constitution ist die Bildung aus Dibrombrenztraubensäure durch gelindes Erwärmen mit Silberoxyd[4], wobei letzteres reducirt wird:

$$CHBr_2\cdot CO\cdot CO_2H \longrightarrow CHO\cdot CO\cdot CO_2H \longrightarrow CO_2H\cdot CO\cdot CO_2H,$$

und aus Dibrommalonsäure[5] durch Kochen mit Barytwasser. Interessant

[1] Vgl. Petrieff, Ber. 11, 414 (1878). [2] Ann. 26, 298 (1838).
[3] Deichsel, J. pr. 93, 195 (1864). — Böttinger, Ann. 203, 138 (1880).
[4] Wichelhaus, Ber. 1, 265 (1868).
[5] Petriew, Ber. 7, 402 (1874). — Freund, Ber. 17, 783 (1884).

ist eine Synthese[1] der Mesoxalsäure, bei welcher ihr Kohlenstoffskelett gewissermassen aus drei einzelnen Kohlenstoffatomen aufgebaut wird; das aus Anilin und Chloroform entstehende Phenylcarbylamin (vgl. S. 251—252):

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + CHCl_3 - 3\,HCl \;=\; C_6H_5 \cdot N{=}C{<}$$

addirt nämlich Kohlenoxychlorid $COCl_2$ unter Bildung eines Chlorids, das beim Zusammenbringen mit Wasser in Mesoxalanilidhydrat übergeht:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N : C{<} \\ C_6H_5 \cdot N : C{<} \end{matrix} + COCl_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot N : C{<}^{Cl} \\ >CO, \\ C_6H_5 \cdot N : C{<}_{Cl} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N : C{<}^{Cl} \\ >CO \\ C_6H_5 \cdot N : C{<}_{Cl} \end{matrix} + 3\,H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot N : C{<}^{OH} \\ >C(OH)_2 \\ C_6H_5 \cdot N : C{<}_{OH} \end{matrix} + 2\,HCl;$$

letzteres wird durch Alkali in Anilin und Mesoxalsäure gespalten:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N : C{<}^{OH} \\ >C(OH)_2 \\ C_6H_5 \cdot N : C{<}_{OH} \end{matrix} + 2\,H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH_2 \\ C_6H_5 \cdot NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CO(OH) \\ C(OH)_2; \\ CO(OH) \end{matrix}$$

es ist leicht ersichtlich, dass die drei Kohlenstoffatome aus 2 Molecülen Chloroform und 1 Mol. Kohlenoxychlorid bei dieser Reactionsfolge die Baustücke des Mesoxalsäuremolecüls bilden.

Mesoxalsäure bildet prismatische, zerfliessliche Krystalle und schmilzt bei etwa 108°. Sie reducirt in der Wärme ammoniakalische Silberlösung unter heftiger Kohlensäureentwicklung. Beim Kochen in wässriger Lösung wird sie in Kohlensäure und Glyoxylsäure gespalten. Als Keton erweist sie sich, da sie durch Natriumamalgam zu Tartronsäure reducirt wird, mit Hydroxylamin ein Oxim (s. S. 983), mit Phenylhydrazin ein Hydrazon liefert.

Den Aethylester[2] $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ (Ketomalonsäureester), der sich von der wasserfreien Säure ableitet, erhält man aus dem bei 105° getrockneten Bariumsalz, wenn man dasselbe mit absolutem Alkohol übergiesst, den Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoff sättigt, nach mehrtägigem Stehen vom Chlorbarium trennt und endlich im Vacuum destillirt, als ein hell grünlichgelbes Oel (Siedepunkt unter 14 mm Druck 100—101°, spec. Gew. bei 16° 1·136); dieser Ester ist entsprechend einem Vorschlage von KEKULÉ[3], den doppelt mit Kohlenstoff verbundenen Sauerstoff als „Oxo"-Sauerstoff zu bezeichnen, Oxomalonsäureester genannt worden. Er ist ausserordentlich wassergierig

[1] NEF, Ann. **270**, 286 (1892).

[2] CONRAD u. BRÜCKNER, Ber. **24**, 3000 (1891). — ANSCHÜTZ u. PARLATO, Ber. **25**, 3614 (1892).

[3] Ber. **25**, 1977 (1892).

und zieht schon an der Luft Wasser an, um in den farblosen, krystallinischen, bei 57° schmelzenden, nicht ohne Wasserabspaltung destillirbaren Dioxymalonsäureester $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot C(OH)_2\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ überzugehen.

Das Oxim der Mesoxalsäure[1] $CO_2H\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$ (Isonitrosomalonsäure) entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesoxalsäure; der Ester $CO_2(C_2H_5)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2(C_2H_5)$ wird auch aus Malonsäureester durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten. Die freie Isonitrosomalonsäure bildet Nadeln, schmilzt bei 139° unter Gasentwickelung und verpufft, auf dem Platinbleche erhitzt. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt sie in Kohlensäure und Cyanwasserstoff:

$$CO_2H\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H = 2CO_2 + HCN + H_2O;$$

diese eigenthümliche Zersetzung, bei welcher die drei Kohlenstoffatome des Mesoxalsäuremolecüls von einander isolirt werden, bildet ein Gegenstück zu der S. 982 besprochenen Synthese der Säure. — Isonitrosocyanessigester[2] $CN\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ — aus Cyanessigester und Amylnitrit — bildet farblose Krystalle und schmilzt bei 127—128°. — Isonitrosocyanessigsäure[3] $CN\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$ (vgl. auch S. 987) ist aus der S. 978 erwähnten Furazanpropionsäure erhalten; durch Oxydation kann die Furazanpropionsäure in Furazancarbonsäure übergeführt werden, welche nun durch Alkalien sofort in Isonitrosocyanessigsäure umgelagert wird:

$$\begin{array}{l} CH{=}N \\ | \quad\quad \rangle O \\ CO_2H{-}C{-}N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C{\equiv}N \\ | \\ CO_2H{-}C{=}N\cdot OH; \end{array}$$

sie krystallisirt aus Wasser, worin sie sehr leicht löslich ist, in farblosen wasserhaltigen Krystallen, schmilzt wasserfrei unter explosionsartigem Aufschäumen gegen 130° und wird durch kochende Kalilauge zu Isonitrosomalonsäure verseift; mit kohlensauren Alkalien und Erdalkalien liefert sie Salze von der Formel $CN\cdot C(:N\cdot OMe^I)\cdot CO_2Me^I$, welche sich in Wasser mit gelber Farbe lösen; $K = 1\cdot 39$.

Von den Malonsäurehomologen können sich nur solche Ketoderivate ableiten, deren Carbonylgruppe in der Seitenkette steht. Als Ketoderivat der Aethylmalonsäure kann die

Acetylmalonsäure[4] $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)_2$ aufgefasst werden, deren Diäthylester $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriummalonsäureester erhalten wird. Er ist flüssig, siedet unter 17 mm Druck bei 120°, löst sich in kohlensauren Alkalien und giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine dunkelrothe Färbung. Er entsteht auch durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester $Cl\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ auf Natracetessigester (bezw. Kupferacetessigester[5]), aber nur als Nebenprodukt[6] neben dem Ester $CH_3\cdot C(O\cdot CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (vgl. S. 963).

[1] Baeyer, Ann. **131**, 292 (1864). — Conrad u. Bischoff, Ann. **209**, 211 (1881). — V. Meyer u. A. Müller, Ber. **16**, 608, 1622. — Ceresole, ebenda, 1134 Anm. — Wolff u. Gans, Ber. **24**, 1172 (1891).

[2] Muller, Compt. rend. **112**, 1372 (1891).

[3] Wolff u. Gans, Ber. **24**, 1169 (1891). — Söderbaum, ebenda, 1988. — Hantzsch u. Miolati, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 11 (1892).

[4] Lang, Ber. **20**, 1326 (1887). — Michael, J. pr. [2] **37**, 475 (1888). — Nef, Ann. **266**, 112 (1891).

[5] Nef, Ann. **266**, 109 (1891). [6] Claisen, Ber. **25**, 1762, 1768 (1892).

Homologe dieses Esters sind durch Einwirkung von Propionylchlorid etc. auf Natriummalonsäureester erhalten. Durch salpetrige Säure werden diese Ester im Sinne der Gleichung:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH\left\langle\begin{matrix}CO_2\cdot C_2H_5\\ CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}\right. + NO\cdot OH$$
$$= CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + CO_2 + C_2H_5\cdot OH$$

gespalten.

Acetylcyanessigester $CH_3\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (α-Cyanacetessigester) entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumcyanessigester[1] (vgl. S. 654), aus Chloracetessigester durch Einwirkung von Cyankalium[2], aus Natracetessigester durch Einwirkung von Chlorcyan[3]. Er bildet farblose Nadeln, schmilzt bei 26°, siedet unter 15—20 mm Druck bei 119°, ist in Wasser wenig löslich und besitzt stark saure Eigenschaften.

B. Ketoderivate der Bernsteinsäure und der Bernsteinsäurehomologen.

1. Monoketoderivate.

Oxalessigsäure $CO_2H\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ ist das Monoketoderivat der Bernsteinsäure. Die Säure ist im freien Zustand nicht bekannt. Ihr Diäthylester $C_8H_{12}O_5 = CO_2(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2(C_2H_5)$ (Oxalessigester) ist von W. Wislicenus[4] entdeckt. Er kann sehr leicht durch Condensation von Oxalester mit Essigester in Gegenwart von Natriumäthylat (vgl. S. 953—954) dargestellt werden, ist ein ziemlich dickflüssiges, farbloses und fast geruchloses Oel, siedet unter 24 mm Druck bei 131° bis 132°, zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck, besitzt bei 23·5° das spec. Gew. 1·159, giebt mit Eisenchlorid in verdünnter alkoholischer Lösung eine intensiv dunkelrothe Färbung und löst sich in verdünnten Alkalien. Er bildet Metallverbindungen, wie $C_8H_{11}O_5Na$, die aber mit Halogenalkylen nicht wie Natracetessigester glatt reagiren: das Kupfersalz[5] $(C_8H_{11}O_5)_2Cu$ krystallisirt aus heissem Alkohol in feurig grünen Nädelchen und schmilzt bei 162—163°. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird er in Alkohol, Oxalsäure und Essigsäure („Säurespaltung"), durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Alkohol, Kohlensäure und Brenztraubensäure („Ketonspaltung") gespalten, durch Reduction mit Natriumamalgam in Aepfelsäure (S. 798) bezw. deren Ester übergeführt. Durch Verseifung mit verdünnten Alkalien in der Kälte liefert er einen Monäthylester der Oxalessigsäure $C_6H_8O_5$, welcher kleine Nädelchen bildet, bei 95—97° schmilzt und sich bei 140° unter Gasentwickelung zersetzt. — Ein Aethoxyl-oxalessigester[6]

---

[1] Haller u. Held, Compt. rend. **105**, 115 (1887); vgl. auch **106**, 1083 (1888).

[2] James, Ann. **240**, 61 (1887). — Haller u. Held, Compt. rend. **104**, 1627 (1887).

[3] Haller u. Held, Compt. rend. **95**, 235 (1882). — Vgl. auch Held, Compt. rend. **98**, 522 (1884). — Haller u. Held, Compt. rend. **106**, 210 (1888). Bull. [3] **1**, 306 (1889).

[4] Ber. **19**, 3225 (1886); **20**, 2930 Anm., 3392 (1887); **22**, 2912 (1889); **24**, 3416 (1891); **25**, 2448 (1892). Ann. **246**, 315 (1888).

[5] Vgl. auch Peratoner u. Strazzeri, Ber. **24c**, 573 (1891).

[6] W. Wislicenus u. Scheidt, Ber. **24**, 432 (1891).

$CO_2(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2(C_2H_5)$ (Siedepunkt 155—156° unter 17 mm Druck) ist durch Condensation von Oxalester mit Aethylglykolsäureester $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ erhalten worden.

Hydroxylaminderivate der Oxalessigsäure und ihrer Ester[1]: Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxalessigester erhält man den öligen Oximidobernsteinsäurediäthylester $CO_2(C_2H_5)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2(C_2H_5)$, aus welchem durch partielle Verseifung eine bei 54° schmelzende Oximidoätherbernsteinsäure entsteht. Letztere Säure spaltet beim Erhitzen mit Wasser im Rohr Kohlensäure ab und liefert dadurch α-Oximidopropionsäureester (S. 960), besitzt demzufolge die Structur $CO_2(C_2H_5)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$; sie wird als β-Oximidoätherbernsteinsäure bezeichnet. Eine isomere α-Oximidoätherbernsteinsäure wird aus Dinitrososuccinylobernsteinsäureester (vgl. Bd. II) durch Zersetzung mit Wasser erhalten, ist in Wasser leichter löslich, schmilzt bei 107° unter Zerfall in Kohlensäure und α-Oximidopropionsäureester, besitzt demnach die gleiche Structur und ist der β-Säure stereoisomer (vgl. S. 866, 977, 987); sie wird durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid in die stabilere β-Aethersäure umgewandelt. — Den beiden stereoisomeren Aethersäuren entsprechen zwei stereoisomere Oximidobernsteinsäuren $CO_2H\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, welche durch Verseifung daraus gewonnen werden. Die α-Säure schmilzt bei 125° unter Zersetzung in Kohlensäure, Wasser und Cyanessigsäure, verträgt Kochen mit Wasser und färbt sich mit Eisenchlorid in concentrirter Lösung braun, in verdünnter gelb; $K = 0\cdot 110$. Die β-Säure schmilzt bei 88° unter stürmischer Zersetzung, ist in Wasser bedeutend schwerer löslich, wird schon bei ganz gelindem Erwärmen in wässriger Lösung in Kohlensäure und Cyanessigsäure zersetzt, erleidet diesen Zerfall sogar allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur und im trockenen Zustand und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung; $K = 0\cdot 372$. — Ueber Reduction der Aethersäuren und des Diäthylesters vgl. bei Asparaginsäure und Asparagin S. 837—840.

— — —

Von den Homologen der Bernsteinsäure können zwei Arten von Monoketoderivaten abgeleitet werden:

1. solche, deren Carbonylgruppe zwischen den beiden Carboxylgruppen befindlich ist: die eigentlichen Homologen der Oxalessigsäure.

2. solche, deren Carbonylgruppe in einer Seitenkette sich befindet.

Homologe des Oxalessigesters[2] $CO_2(C_2H_5)\cdot CO\cdot CHR\cdot CO_2(C_2H_5)$ können durch Condensation von Oxalsäureester mit Propionsäureester etc. gewonnen werden.

Die einfachste Verbindung der zweiten Art wäre die Acetbernsteinsäure:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2H \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH_2\cdot CO_2H \end{array},$$

welche in Form ihres Diäthylesters bekannt ist.

Acetbernsteinsäurediäthylester[3] $C_{10}H_{16}O_5$ kann leicht durch Einwirkung von Chloressigester auf Natracetessigester gewonnen werden:

[1] Ebert, Ann. **229**, 63 (1885). — Piutti, Jb. **1887**, 1730; **1888**, 1811. Ber. **23 c**, 335, 561 (1890); **24**, 2287 (1891). — Hantzsch, Ber. **24**, 1195 (1891). — Cramer, ebenda, 1198. — Hantzsch u. Miolati, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 19 (1891).

[2] W. Wislicenus u. Arnold, Ber. **20**, 3394 (1887). Ann. **246**, 329 (1888).

[3] Conrad, Ann. **188**, 219 (1877). — Perkin, Journ. Soc. **45**, 517 (1884). — Gottstein, Ann. **216**, 35 (1883). — Rach, Ann. **234**, 35 (1886). — Emery, Ann. **260**, 140 (1890). — Thal, Ber. **25**, 1718 (1892).

$$CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + Cl\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 = NaCl + \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix},$$

destillirt unter partieller Zersetzung bei etwa 260°, besitzt bei 15° das spec. Gewicht 1·088, wird durch starke alkoholische Kalilauge in Alkohol, Essigsäure und Bernsteinsäure, durch Kochen mit Barytwasser in Alkohol, Kohlensäure und Lävulinsäure gespalten (vgl. S. 971). Einwirkung von salpetriger Säure vgl. S. 978.

Homologe des Acetbernsteinsäureesters[1] können durch Einwirkung von Halogenalkylen auf seine Natriumverbindung:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot CNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} + CH_3J = NaJ + \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$$

oder durch Einwirkung von α-halogenirten Säureestern auf Natracetessigester:

$$CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + C_2H_5\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5 = NaBr + \begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$$

erhalten werden.

2. Diketoderivate.

Die Diketobernsteinsäure $CO_2H\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2H$ ist als solche nicht bekannt; man kennt indess eine um 2 Wassermolecüle reichere Säure, welche das von einer Diketobernsteinsäure zu erwartende Verhalten zeigt; man fasst daher diese Säure ähnlich wie Chloralhydrat, Glyoxylsäure, Mesoxalsäure als Hydrat einer Carbonylverbindung auf:

$$CO_2H\cdot C(OH)_2\cdot C(OH)_2\cdot CO_2H$$

und bezeichnet sie demgemäss als Dioxyweinsäure oder Tetraoxybernsteinsäure (vgl. Mesoxalsäure, S. 981).

Dioxyweinsäure $C_4H_6O_8$ ist von Gruber[2] entdeckt, von Kekulé[3] in ihrer Constitution erkannt. Man erhält sie am bequemsten aus der Nitroweinsäure (S. 806), indem man letztere in ätherischer Lösung nach Zusatz von Alkohol, der mit salpetriger Säure beladen ist, der Selbstzersetzung überlässt. Interessant ist ihre Bildung aus manchen Benzolderivaten, z. B. Brenzkatechin[4] und Guajacol[5] durch Einwirkung von salpetriger Säure. Sie ist besonders durch ihr Natriumsalz $C_4H_4O_8Na_2 + 2$ oder $2^1/_2H_2O$ charakterisirt, welches einen weissen pulverig-krystallinischen Niederschlag darstellt, in Wasser fast unlöslich ist und daher zur Abscheidung der Säure dient. Erhitzt man dasselbe mit Wasser auf 50—60°, so tritt lebhafte Kohlensäureentwickelung ein, und man erhält eine Lösung von tartronsaurem Natrium:

[1] Conrad, Ann. **188**, 226 (1877). — Kressner, Ann. **192**, 137 (1878). — Hardtmuth, ebenda, 142. — Huggenberg, ebenda, 146. — Thorne, Journ. Soc. **39**, 337 (1881). — Clowes, Ber. **8**, 1208 (1875). — Bischoff, Ann. **206**, 319, 330 (1880). — Gottstein, Ann. **216**, 31, 35 (1883). — Young, ebenda 39, 43. — Emery, Ann. **260**, 151 (1890).

[2] Ber. **12**, 514 (1879). [3] Ann. **221**, 230 (1883).

[4] Barth, Jb. **1881**, 720. [5] Herzig, Monatsh. **3**, 825 (1882).

$$\begin{array}{l} CO\cdot CO_2H \\ | \\ CO\cdot CO_2H \end{array} - CO_2 = \begin{array}{l} COH \\ | \\ CO\cdot CO_2H \end{array},$$

$$COH\cdot CO\cdot CO_2H + H_2O = CO_2H\cdot CH(OH)\cdot CO_2H;$$

erwärmt man es mit concentrirter Natriumbisulfitlösung, so entsteht unter Kohlensäureentwicklung Glyoxalnatriumbisulfit[1]. Neben diesen Zersetzungen ist besonders beweisend für die Constitution der Dioxyweinsäure das Verhalten bei der Reduction in saurer Lösung — es entsteht ein Gemisch von Traubensäure und Antiweinsäure (vgl. S. 812) — und das Verhalten gegen Hydroxylamin (vgl. unten) und Phenylhydrazin; Phenylhydrazin bildet ein Osazon:

$$\begin{array}{l} CO_2H\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ CO_2H\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array},$$

dessen Sulfosäure als Farbstoff (Tartrazin, vgl. Bd. II) technische Anwendung findet. — Die freie Dioxyweinsäure[2] $CO_2H\cdot C(OH)_2\cdot C(OH)_2\cdot CO_2H$ kann aus dem Natriumsalz erhalten werden, wenn man dasselbe unter trockenem Aether mit trockenem Salzsäuregas zersetzt; sie bildet weisse Krystalle, schmilzt unter Zersetzung bei 98° und ist in Wasser sehr leicht löslich. — Aus dem Natriumsalz kann durch passende Behandlung mit Alkohol und Salzsäuregas ein Diäthylester[3] bereitet werden, der eine orangegelbe dickliche Flüssigkeit darstellt, unter 12 mm Druck bei 115— 117° siedet und bei 20° das spec. Gew. 1·187 zeigt; dieser Ester besitzt die Zusammensetzung des Diketobernsteinsäureesters $CO_2(C_2H_5)\cdot CO\cdot CO\cdot CO_2(C_2H_5)$ (Dioxobernsteinsäureester vgl. S. 982); versetzt man ihn mit Wasser (2 Mol. H_2O auf 1 Mol. Ester), so verschwindet die orangegelbe Färbung, und man erhält unter beträchtlicher Erwärmung eine wasserhelle Flüssigkeit, welche vermuthlich den Dioxyweinsäureester $CO_2(C_2H_5)\cdot C(OH)_2\cdot C(OH)_2\cdot CO_2(C_2H_5)$ darstellt, bei der Destillation unter vermindertem Druck aber wieder Wasser verliert und den Diketobernsteinsäureester liefert.

Hydroxylaminderivate der Dioxyweinsäure[4]: Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dioxyweinsäure entsteht eine Dioximidobernsteinsäure $CO_2H\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H$ ($\beta\beta$-Dioximidobernsteinsäure), welche grosse farblose Prismen bildet, aus Wasser mit 4 Mol. Krystallwasser krystallisirt, wasserfrei bei 145—150° unter gleichzeitiger Verkohlung schmilzt und, mit Essigsäureanhydrid in der Kälte behandelt, in ein schön krystallisirendes Diacetat $CO_2H\cdot C(:N\cdot O\cdot C_2H_3O)\cdot C(:N\cdot O\cdot C_2H_3O)\cdot CO_2H$ übergeht; letzteres liefert bei der Verseifung mit Alkalien die Isonitrosocyanessigsäure (S. 983). Wenn man die $\beta\beta$-Dioximidobernsteinsäure mit rauchender Salzsäure in Berührung lässt, so verwandelt sie sich in die stereoisomere $\alpha\alpha$-Dioximidobernsteinsäure, welche warzenförmige Krystallaggregate bildet, wasserfrei ebenfalls bei 145—150° unter stürmischer Gasentwickelung verkohlt, aber

[1] Hinsberg, Ber. **24**, 3235 (1891).
[2] Auwers, V. Meyer u. Lash Miller, Ber. **22**, 2015 (1889).
[3] Anschütz u. Parlato, Ber. **25**, 1975 (1892).
[4] A. Müller, Ber. **16**, 2985 (1883). — Söderbaum, Ber. **24**, 1215, 1988 (1891). — Hantzsch u. Miolati, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 31 (1892).

bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in der Kälte keine Acetylverbindung liefert, sondern glatt in Kohlensäure, Cyan und Wasser zerfällt:

$$CO_2H\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO_2H = 2CO_2 + (CN)_2 + 2H_2O.$$

Als Diketoderivat der Diäthylbernsteinsäure kann die **Diacetylbernsteinsäure**[1] $\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2H \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2H \end{array}$ aufgefasst werden. Ihr Diäthylester $\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$ (Diacetbernsteinsäureester) kann leicht durch Einwirkung von Jod auf Natracetessigester (s. S. 963) erhalten werden, krystallisirt in zwei Formen, schmilzt bei 88° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Verseift man ihn mit starker Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man die freie Diacetbernsteinsäure, welche in Nadeln krystallisirt, mit Wasser ohne Zersetzung gekocht werden kann, bei etwa 160° sich zersetzt und mit Eisenchlorid keine Farbenreaction giebt. Verseift man den Ester mit verdünnter Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur, so wird er in Alkohol, Kohlensäure und Acetonylaceton (S. 855) gespalten. Gleich dem Acetonylaceton ist der Diacetbernsteinsäureester leicht in Furfuran- und Pyrrolderivate überführbar; durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure liefert er den sogenannten „Carbopyrotritarsäureester":

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH{-}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\; | \quad\quad\; | \\ \quad\;\; CH_3\cdot CO \quad CO\cdot CH_3 \end{array} - H_2O = \begin{array}{c} C_2H_5\cdot CO_2\cdot C \quad\quad C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot C \quad\quad C\cdot CH_3 \\ \diagdown\;\diagup \\ O \end{array},$$

durch Einwirkung von concentrirtem wässrigem Ammoniak den Dimethylpyrroldicarbonsäureester:

$$\begin{array}{c} C_2H_5\cdot CO_2\cdot C{-\!-\!-}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \| \quad\quad\quad \| \\ CH_3\cdot C \quad\quad C\cdot CH_3 \\ \diagdown\;\diagup \\ NH \end{array}.$$

C. Ketoderivate der Glutarsäure und der Glutarsäurehomologen.

Von der Glutarsäure können der Theorie nach zwei isomere Monoketoderivate:

$$\underset{\alpha\text{-Ketoglutarsäure}}{CO_2H\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H} \quad \text{und} \quad \underset{\beta\text{-Ketoglutarsäure, Acetondicarbonsäure}}{CO_2H\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H}$$

abgeleitet werden.

[1] Rügheimer, Ber. **7**, 892 (1874). — Harrow, Ann. **201**, 141 (1878). — Knorr, Ber. **17**, 2863 (1884); **18**, 299, 1558 (1885); **22**, 158, 168 (1889). Ann. **236**, 290 (1886). — Schönbrodt, Ann. **253**, 195 (1889). — Nef, Ann. **266**, 88 (1891). J. pr. [2] **45**, 68—69 Anm. (1892). — Thal, Ber, **25**, 1724 (1892).

Die α-**Ketoglutarsäure**[1] ist einstweilen nur in Form von Derivaten bekannt. Wenn man die S. 978 erwähnte Furazanpropionsäure in Natronlauge gelöst einige Stunden stehen lässt, so ist sie in Cyanisonitrosobuttersäure — das Halbnitril der α-Oximidoglutarsäure — umgewandelt:

$$CO_2H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle C=N}{\overset{\displaystyle CH=N}{|}}{\Large\rangle}O \quad \longrightarrow \quad CO_2H\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot\overset{\displaystyle C\equiv N}{\overset{|}{C}}=N\cdot OH\ .$$

Die Cyanisonitrosobuttersäure bildet weisse Krystalle und schmilzt bei 85—87°; sie erweist sich als Nitril dadurch, dass sie mit Hydroxylamin zu einem Amidoxim zusammentritt; durch Kochen mit Alkalien wird sie in α-Isonitrosoglutarsäure oder Oximidoglutarsäure $CO_2H\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ übergeführt. Letztere Säure bildet weisse Prismen, schmilzt unter lebhafter Kohlensäureentwickelung bei 152°, löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, leicht in warmem Wasser und wird durch siedendes Wasser unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzt; auch bei gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entwickelt sie lebhaft Kohlensäure und liefert Succinaminsäure:

$$\begin{aligned} CO_2H\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H &= CO_2H\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ &\quad \text{(Beckmann'sche Umlagerung, S. 391)} \\ &= CO_2 + NH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H\,; \end{aligned}$$

durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird sie in inactive Glutaminsäure $CO_2H\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 840—841) übergeführt.

Acetondicarbonsäure oder β-Ketoglutarsäure $C_5H_6O_5 = CO_2H\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$ ist von v. Pechmann[2] entdeckt und eingehend untersucht. Sie wird leicht durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Citronensäure erhalten[3]:

$$\begin{matrix} CH_2\cdot CO_2H \\ | \\ C{<}^{OH}_{CO_2H} \\ | \\ CH_2\cdot CO_2H \end{matrix} \quad = \quad \begin{matrix} CH_2\cdot CO_2H \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\cdot CO_2H \end{matrix} \quad + CO + H_2O\,.$$

Sie bildet weisse Nadeln, schmilzt bei 135°, indem sie in Kohlensäure und Aceton zerfällt, erleidet die gleiche Spaltung beim Kochen ihrer wässrigen Lösung und färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett; beim Kochen mit starkem alkoholischem Kali wird sie in Essigsäure und Malonsäure gespalten. Durch Addition von Blausäure an ihren Ester und darauffolgende Verseifung kann sie wieder in Citronensäure zurückgeführt werden. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Diisonitrosoaceton (vgl. S. 860):

$$\begin{aligned} &CO_2H\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H + 2NO\cdot OH \\ &\qquad = 2CO_2 + CH(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH(:N\cdot OH) + 2H_2O, \end{aligned}$$

durch Reduction mit Natriumamalgam β-Oxyglutarsäure (S. 815).

---

[1] Wolff, Ann. **260**, 106 ff. (1890).

[2] Ber. **17**, 2542 (1884); **18**, 2289, 2290 (1885); **19**, 1446, 2465, 2694 (1886); **20**, 145 (1887); **24**, 857, 3250, 4095 (1891). Ann. **261**, 151 ff. (1890). — v. Pechmann u. Neger, Ann. **273**, 186 (1892). — P. Henry u. v. Pechmann, Ber. **26**, 997 (1893).

[3] Vgl. auch Farbwerke Höchst a./M. D. R.-Pat. 32245 (1884).

Acetondicarbonsäurediäthylester[1] $CO_2(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2(C_2H_5)$ siedet unter 50 mm Druck fast unzersetzt bei 169—174° und besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·113. Er zeigt — analog dem Malonsäureester, Acetessigester etc. — saure Natur, derart dass er sich sogar in kohlensauren Alkalien auflöst. Die Monokaliumverbindung $C_9H_{13}KO_5$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nädelchen und ist an der Luft unverändert haltbar; weniger beständig ist die hygroskopische Dikaliumverbindung $C_9H_{12}K_2O_5$. Durch Umsetzung der Metallverbindungen mit Halogenalkylen kann man successive vier Alkylreste in das Molecül des Esters einführen, welche in folgender Reihenfolge eintreten:

$$CO\begin{cases}CHR\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{cases}\longrightarrow CO\begin{cases}CHR\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\CHR\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{cases}\longrightarrow$$

$$CO\begin{cases}CR_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\CHR\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{cases}\longrightarrow CO\begin{cases}CR_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\CR_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{cases};$$

man gelangt so zu den Homologen des Acetondicarbonsäureesters (vgl. unten), welche durch Kochen mit Säuren in Alkohol, Kohlensäure und die entsprechenden Homologen des Acetons gespalten werden.

γ-Cyanacetessigester[2] $CN\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ kann als Ester des Halbnitrils der Acetondicarbonsäure aufgefasst werden. Er wird neben α-Cyanacetessigester (S. 984) aus einem unter gewissen Umständen erhältlichen Chlorirungsprodukt des Acetessigesters (S. 967), das neben α-Chloracetessigester auch γ-Chloracetessigester zu enthalten scheint, durch Umsetzung mit Cyankalium gewonnen, siedet bei 135—138° unter 40—45 mm Druck und kann durch Behandlung mit Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung in Acetondicarbonsäureester übergeführt werden.

Homologe der freien Acetondicarbonsäure können aus einigen homologen Acetondicarbonsäureestern, deren Bildung oben erwähnt ist, durch vorsichtige Verseifung mit alkoholischem Kali in der Kälte dargestellt werden, nämlich aus den symmetrisch substituierten:

$$CO\begin{cases}CHR\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\CHR\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{cases}\quad\text{und}\quad CO\begin{cases}CR_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\CR_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{cases};$$

sie sind ebenso beständig wie die Acetondicarbonsäure selbst. Die den unsymmetrisch substituierten Estern:

$$CO\begin{cases}CHR\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{cases}\quad\text{und}\quad CO\begin{cases}CR_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\CHR\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{cases}$$

entsprechenden freien Säuren dagegen sind nicht isolirbar.

Als Ketoderivate von Aethylglutarsäuren können ferner die beiden isomeren Acetylglutarsäuren:

$$\underset{\alpha\text{-Acetglutarsäure}}{\begin{array}{l}CO_2H\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H\\\quad\quad\;|\\\quad\quad CO\cdot CH_3\end{array}}\quad\text{und}\quad\underset{\beta\text{-Acetglutarsäure}}{\begin{array}{l}CO_2H\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H\\\quad\quad\quad\quad\;|\\\quad\quad\quad\quad CO\cdot CH_3\end{array}}$$

[1] Vgl. auch Emery, Ber. **23**, 3761 (1890). — Haller u. Held, Compt. rend. **111**, 683 (1890). Ann. ch. [6] **23**, 165 (1891). — Peratoner u. Strazzeri, Ber. **24c**, 573 (1891). — Perkin, Journ. Soc. **61**, 812, 839 (1892).

[2] Haller u. Held, Compt. rend. **108**, 516 (1888); **111**, 647 (1890); **114**, 400, 452 (1892). Ann. ch. [6] **23**, 157 (1891).

angeführt werden. — Der α-Acetglutarsäureester[1] $C_{11}H_{18}O_5$ wird aus Natracetessigester durch Einwirkung von β-Jod- oder β-Brom-propionsäureester gewonnen, siedet unter 11 mm Druck bei 162°, besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·071, wird durch concentrirtes alkoholisches Kali in Essigsäure und Glutarsäure (vgl. S. 672), durch Kochen mit Säuren in Kohlensäure und γ-Acetobuttersäure (S. 976) gespalten. — β-Acetglutarsäure[2] $C_7H_{10}O_5$ ist aus Monochlorlävulinsäureester (durch Chloriren von Lävulinsäureester dargestellt) nach folgenden Reactionen:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \quad + CHNa(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{array} = NaCl + \begin{array}{l} CH_3CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\ CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{array},$$

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \qquad\qquad | \\ \qquad CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \end{array} + 3H_2O = \begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \qquad\qquad | \\ \qquad CH(CO_2H)_2 \end{array} + 3C_2H_6O,$$

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \qquad\qquad | \\ \qquad CH(CO_2H)_2 \end{array} - CO_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \qquad\qquad | \\ \qquad CH_2\cdot CO_2H \end{array}$$

gewonnen worden; sie schmilzt bei 109°.

D. Ketoderivate der Adipinsäure und der Adipinsäurehomologen.

Ketipinsäure[3] ist die Diketoadipinsäure:

$$CO_2H\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

genannt, welche man auch als symmetrische Diacetyldicarbonsäure bezeichnen kann. Sie ist von Fittig und Daimler entdeckt. Man erhält ihren Diäthylester $C_{10}H_{14}O_6$, indem man Oxalester mit Chloressigester in Gegenwart von Zink oder mit Essigester in Gegenwart von Natriumäthylat reagiren lässt; der Ester bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 82—83°, färbt sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid intensiv roth und enthält durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome. Die freie Säure $C_6H_6O_6$ entsteht aus dem Ester durch Verseifung mit starker Salzsäure, stellt ein weisses amorphes Pulver dar, das in den meisten Lösungsmitteln — kaltem Wasser, Alkohol etc. — kaum löslich ist, und ist sehr unbeständig. Beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sie sich in Kohlensäure und Diacetyl.

Diacetyladipinsäureester[4] $C_{14}H_{22}O_6$ entsteht als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natracetessigester:

$$2\begin{array}{l} C_2H_5\cdot CO_2\cdot CHNa \\ \qquad\qquad | \\ \qquad CH_3\cdot CO \end{array} + Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br$$

$$= 2NaBr + \begin{array}{l} C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_3\cdot CO \qquad\qquad CO\cdot CH_3 \end{array},$$

[1] Wislicenus u. Limpach, Ann. **192**, 128 (1878). — Emery, Ber. **24**, 285; **24c**, 661 (1891). —

[2] Conrad u. Guthzeit, Ber. **19**, 44 (1886).

[3] Fittig, Daimler u. Keller, Ber. **20**, 202, 3183 (1887). Ann. **249**, 182 (1888). — W. Wislicenus, Ber. **20**, 590 (1887). Ann. **246**, 328 (1888). — Hantzsch u. Zeckendorf, Ber. **20**, 1309 (1887). — v. Rothenburg, Ber. **26**, 870 (1893).

[4] Perkin jun. u. Obremsky, Ber. **19**, 2045 (1886). — Perkin jun., Journ. Soc. **57**, 204 (1890).

bildet ein dickes Oel, das bei 0° noch nicht erstarrt, giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine dunkel rothviolette Färbung, liefert eine **Dinatriumverbindung** $C_{14}H_{20}Na_2O_6$ und wird bei der Destillation unter vermindertem Druck zersetzt.

E. Ketoderivate der Pimelinsäure und der Pimelinsäurehomologen.

Von der Pimelinsäure leiten sich zwei interessante Ketoderivate ab, die zuerst durch Umwandlung der in der Natur vorkommenden Chelidonsäure (vgl. Bd. II, Pyronderivate) dargestellt und daher Hydrochelidonsäure und Xanthochelidonsäure genannt sind. Durch Untersuchungen von LERCH und von HAITINGER und LIEBEN sind sie bekannt geworden, durch Untersuchungen von VOLHARD und von CLAISEN ist ihre Constitution festgestellt:

$$CO<\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix} \qquad CO<\begin{matrix} CH_2\cdot CO\cdot CO_2H \\ CH_2\cdot CO\cdot CO_2H \end{matrix}$$

Hydrochelidonsäure — Xanthochelidonsäure.

Hydrochelidonsäure[1] $C_7H_{10}O_5$ (Acetondiessigsäure, Propionondicarbonsäure) entsteht durch Reduction von Chelidonsäure; ihr Ester bildet sich ferner sehr glatt bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf eine alkoholische Lösung von Furfurakrylsäure, indem in letzterer Säure der Furfuranring durch Wasseraufnahme gesprengt wird:

$$\begin{matrix} CH & CH & \\ \| & \| & \\ CH & C & -CH:CH\cdot CO_2H \\ \multicolumn{2}{c}{\diagdown O \diagup} \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} CH_2 & CH_2 \\ | & | \\ CO_2H & CO-CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix};$$

beweisend für ihre Constitution ist die folgende Synthese aus Acetondicarbonsäureester (vgl. S. 990):

$$\begin{matrix} CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} + 2Cl\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 = 2NaCl + \begin{matrix} CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH-CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH-CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix},$$

$$\begin{matrix} CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix} + 4H_2O = 4C_2H_6O + 2CO_2 + \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{matrix};$$

[1] HAITINGER u. LIEBEN, Monatsh. 5, 353 (1884). — MARCKWALD, Ber. **20**, 2813 (1887); **21**, 1398 (1888). — VOLHARD, Ann. **253**, 206 (1889); **267**, 48 (1892). — MICHAEL, J. pr. [2] **44**, 118 (1891).

zur Darstellung eignet sich am besten die Hydratation des Dilactons, dessen leichte Gewinnbarkeit aus Bernsteinsäure gleich zu besprechen ist. Hydrochelidonsäure bildet glänzende Blättchen, schmilzt bei 140°, liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure reichlich Bernsteinsäure, wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoff zu normaler Pimelinsäure reducirt und durch Einwirkung von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder Phosphorsäureanhydrid in das den Oxetonen (S. 875) analog constituirte Dilacton $C_7H_8O_4$:

```
CO·CH₂·CH₂—C—CH₂·CH₂·CO
|          ||          |
O——————————  ——————————O
```

übergeführt. Letzteres wird direct erhalten, wenn man Bernsteinsäure 5—6 Stunden in gelindem Sieden erhält und darauf im Vacuum destillirt; man kann sich seine Bildung als in folgender Weise verlaufend erklären:

```
CH₂·CH₂·CO          CH₂·CH₂·CO       CH₂·CH₂·CO       CH₂·CH₂·CO
|       |           |       |             |                |
CO——————O           C———————O        C————O           C————O
                                     \————O           \————O
    +      = H₂O +               =   |            =   |    |      + CO₂.
CH₂·CH₂·CO          C · CH₂ · CO     CH · CH₂·CO      CH₂·CH₂·CO
|       |           |       |        |
CO——————O           CO——————O        CO·OH
```

Es krystallisirt in rhombischen Prismen, schmilzt bei 69°, siedet unter 15 mm Druck bei 200—205° und wird durch Kochen mit Wasser nur langsam und unvollständig, durch concentrirte Säuren oder durch Alkalien schon in der Kälte unter Wasseraufnahme in Hydrochelidonsäure verwandelt.

Phoronsäure[1] $C_{11}H_{18}O_5$ ist ein Tetramethylderivat der Hydrochelidonsäure; sie entsteht aus Phoron (S. 529—530) durch Anlagerung von Chlorwasserstoff, Umsetzung des Additionsproduktes mit Cyankalium und Verseifung des so gebildeten Nitrils:

```
(CH₃)₂C         (CH₃)₂CCl        (CH₃)₂C(CN)        (CH₃)₂C(CO₂H)
   ||               |                |                  |
   CH              CH₂              CH₂                CH₂
   |                |                |                  |
   CO    ——→       CO      ➤        CO      ——→        CO     .
   |                |                |                  |
   CH              CH₂              CH₂                CH₂
   ||               |                |                  |
(CH₃)₂C         (CH₃)₂CCl        (CH₃)₂C(CN)        (CH₃)₂C(CO₂H)
```

Sie bildet farblose Prismen, schmilzt unter Abspaltung von Wasser bei 184° und liefert ein bei 132° schmelzendes, fast unzersetzt destillirbares Anhydrid $C_{11}H_{16}O_4$ (vermuthlich ebenfalls ein oxetonähnliches Dilacton).

Xanthochelidonsäure[2] $C_7H_6O_7$ (Acetondioxalsäure). Ihre Salze bilden sich aus Chelidonsäure $C_7H_4O_6$ (vgl. Bd. II) durch Einwirkung

[1] Pinner, Ber. **14**, 1077 (1881); **15**, 585 (1882). — Anschütz u. Monfort, Ber. **26**, 827, 1173 (1893).

[2] Haitinger u. Lieben, Monatsh. **5**, 348 (1884). — Lerch, ebenda, 373. — Claisen, Ber. **24**, 111 (1891). — Farbwerke Höchst a/M., D. R.-Pat. Nr. 57648; Ber. **25 c**, 94 (1892).

überschüssiger Basen; sie sind gelb gefärbt; die freie Säure ist wenig beständig und geht, wenn man sie aus ihren Salzen abzuscheiden versucht, unter Wasserabspaltung wieder in Chelidonsäure über. Der Diäthylester $C_{11}H_{14}O_7$ (Schmelzpunkt 103—104°) wird synthetisch durch Einwirkung von überschüssigem Oxalester auf Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat erhalten:

$$CO(CH_3)_2 + 2C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 = CO(CH_2\cdot CO\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5)_2 + 2C_2H_6O,$$

löst sich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe und liefert beim Einleiten von Chlorwasserstoff in seine heisse alkoholische Lösung den Chelidonsäureester:

$$CO\left<\begin{array}{l}CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5\\ CH_2\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{array}\right. - H_2O = CO\left<\begin{array}{l}CH{=}C\text{——}CO_2\cdot C_2H_5\\ CH{=}C\text{——}CO_2\cdot C_2H_5\end{array}\right>O\quad,$$

beim Erwärmen mit concentrirten Mineralsäuren glatt Chelidonsäure.

Dimethyl-diacetyl-pimelinsäureester[1] $C_{17}H_{28}O_6$ entsteht durch Combination von Trimethylenbromid mit Methylacetessigester:

$$2CH_3\cdot CO\cdot\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ C\\ |\\ CO_2\cdot C_2H_5\end{array}\!\!Na + Br\cdot(CH_2)_3\cdot Br = 2NaBr + CH_3\cdot CO\cdot\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ C\\ |\\ CO_2\cdot C_2H_5\end{array}\cdot(CH_2)_3\cdot\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ C\\ |\\ CO_2\cdot C_2H_5\end{array}\cdot CO\cdot CH_3,$$

stellt ein farbloses, dickflüssiges Liquidum dar, siedet in kleinen Mengen ziemlich unzersetzt unter gewöhnlichem Druck und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Bei der Verseifung mit Alkalien erleidet er Spaltung in dreierlei Richtung unter Bildung von Dimethylpimelinsäure, Dimethyldiacetylpentan und Dimethylacetylcapronsäure:

1. Säurespaltung:

$$CH_3\cdot CO\cdot\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ C\\ |\\ CO_2\cdot C_2H_5\end{array}\cdot(CH_2)_3\cdot\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ C\\ |\\ CO_2\cdot C_2H_5\end{array}\cdot CO\cdot CH_3 + 4H_2O = 2CH_3\cdot CO\cdot OH + \begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CH\\ |\\ CO_2H\end{array}\cdot(CH_2)_3\cdot\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CH\\ |\\ CO_2H\end{array} + 2C_2H_5\cdot OH.$$

2. Ketonspaltung:

$$CH_3\cdot CO\cdot\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ C\\ |\\ CO_2\cdot C_2H_5\end{array}\cdot(CH_2)_3\cdot\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ C\\ |\\ CO_2\cdot C_2H_5\end{array}\cdot CO\cdot CH_3 + 2H_2O = CH_3\cdot CO\cdot\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CH\end{array}\cdot(CH_2)_3\cdot\begin{array}{c}CH_3\\ \\ CH\end{array}\cdot CO\cdot CH_3 + 2CO_2 + 2C_2H_5\cdot OH.$$

3. Gemischte Keton- und Säurespaltung:

$$CH_3\cdot CO\cdot\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ C\\ |\\ CO_2\cdot C_2H_5\end{array}\cdot(CH_2)_3\cdot\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ C\\ |\\ CO_2\cdot C_2H_5\end{array}\cdot CO\cdot CH_3 + 3H_2O$$

$$= CH_3\cdot CO\cdot\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CH\end{array}\cdot(CH_2)_3\cdot\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CH\\ |\\ CO_2H\end{array} + OH\cdot CO\cdot CH_3 + CO_2 + 2C_2H_5\cdot OH.$$

[1] Kipping u. Mackenzie, Journ. Soc. **59**, 569 (1891).

III. Dreibasische Ketonsäuren.

Oxalbernsteinsäureester[1]

$$\begin{array}{ccc} CO & — CH & — CH_2 \\ | & | & | \\ CO_2\cdot C_2H_5 & CO_2\cdot C_2H_5 & CO_2\cdot C_2H_5 \end{array}$$

wird durch Vereinigung von Oxalester mit Bernsteinsäureester erhalten, bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit, siedet unter 16—18 mm Druck bei 155—156°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich und wird leicht in Oxalsäure, Bernsteinsäure und Alkohol gespalten.

α-**Acettricarballylsäureester**[2] $C_{14}H_{22}O_7$ entsteht durch Einwirkung von Chlorbernsteinsäureester auf Natracetessigester:

$$CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5 + \begin{array}{c} CHCl\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} = NaCl + \begin{array}{c} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array},$$

ist ein dickflüssiges Oel, siedet unter 9 mm Druck bei 175° und besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·126.

β-**Acettricarballylsäureester**[3] entsteht durch Combination von Bromessigester mit Acetbernsteinsäureester (S. 985—986):

$$\begin{array}{c} CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_3\cdot CO\cdot CHNa\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} + Br\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 = NaBr + \begin{array}{c} CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{array},$$

siedet unter 16 mm Druck bei 190°, besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·121 und wird sowohl durch alkoholisches Kali, wie durch Barytwasser in Alkohol, Essigsäure und Tricarballylsäure gespalten.

IV. Vierbasische Ketonsäuren.

Aconitoxalsäure[4]

$$\begin{array}{cccc} CH & = C & — CH & — CO \\ | & | & | & | \\ CO_2H & CO_2H & CO_2H & CO_2H \end{array}$$

ist ein Repräsentant der vierbasischen Ketonsäuren; sie ist in Form ihres Triäthylesters bekannt, dessen Bildung schon S. 703—704 bei der Synthese der Aconitsäure besprochen ist.

[1] W. Wislicenus, Ber. **22**, 885 (1889). [2] Emery, Ber. **23**, 3757 (1890).
[3] Miehle, Ann. **190**, 323 (1878). — Emery, Ber. **23**, 3755 (1890).
[4] Claisen u. Hori, Ber. **24**, 120 (1891).

D. Cyanverbindungen und Kohlensäurederivate.

In den vorhergehenden Kapiteln 1—39 sind die Verbindungen der Fettreihe — eingeordnet in die drei Hauptgruppen:

A. Grenzkohlenwasserstoffe und einwerthige Abkömmlinge derselben,

B. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe und einwerthige Abkömmlinge derselben,

C. Mehrwerthige Verbindungen

— geschildert worden. Zwei Gruppen von Verbindungen sind indess aus praktischen Gründen nicht in das System eingereiht worden, sondern einer gesonderten Besprechung vorbehalten:

1. Die Verbindungen, deren Molecüle das Cyanradical —CN enthalten (mit Ausnahme der S. 292 ff. besprochenen Alkylcyanide und anderer Nitrile von Carbonsäuren und der S. 251—252 besprochenen Isonitrile);
2. Die Abkömmlinge des hypothetischen Kohlensäurehydrats $CO(OH)_3$.

Zwar würde sich bei strenger Einhaltung des Systems schon früher Gelegenheit zur Abhandlung der diesen beiden Gruppen angehörigen Verbindungen geboten haben: die Wasserstoffverbindung des Cyans H·CN könnte als das Nitril der Ameisensäure den Nitrilen der Essigsäure und ihrer Homologen, das Kohlensäurehydrat OH—CO·OH als einfachste Oxysäure (Oxyameisensäure) der Glykolsäurereihe vorangestellt werden. Aber um diese Stammsubstanzen gruppiren sich so viele eigenartige Derivate, dass ihre eingehende Behandlung an jenen Stellen des Systems in unliebsamer Weise den Zusammenhang in der Schilderung nahe verwandter Verbindungen unterbrechen würde. Auch würden Cyanwasserstoff und Kohlensäurehydrat ihrer chemischen Natur nach nicht an diejenige Stelle des Systems passen, die ihnen formell zugewiesen werden kann. Denn wenn sich auch der Cyanwasserstoff in manchen Punkten wie ein Nitril verhält, so erhält er doch gerade durch den directen Zusammenhang zwischen Wasserstoff und der Cyangruppe, der bei den übrigen Nitrilen fehlt, seine charakteristischen Eigenschaften. Kann man auch die Formel des Kohlensäurehydrats derart schreiben:

OH—CO·OH,

dass sie der Formel einer Oxysäure ähnlich sieht, so übersieht man doch leicht, dass die durch diese Schreibweise angedeutete Analogie nur eine scheinbare ist; denn die beiden Hydroxylgruppen sind gleichartig

gebunden, während das Verhalten der wahren Oxysäuren gerade durch den Gegensatz zwischen alkoholischer Hydroxylgruppe und Säurehydroxylgruppe wesentlich beeinflusst wird.

Da endlich die Glieder der Cyangruppe und der Kohlensäuregruppe durch vielfache Uebergänge eng mit einander verknüpft sind, so rechtfertigt sich die althergebrachte Gewohnheit, diesen beiden Gruppen eine Sonderstellung ausserhalb des Systems der übrigen aliphatischen Verbindungen anzuweisen.

Vierzigstes Kapitel.

Cyanverbindungen.

(Cyan. — Blausäure — Cyansäure und ihre Derivate (Tautomerie, Desmotropie). — Knallsäure. — Tricyanderivate. — Industrie der Cyanverbindungen).

Cyanverbindungen kennt man, seit zu Beginn des 18. Jahrhunderts das Berlinerblau von Diesbach entdeckt wurde. Ueber ihre Natur wurde durch eine denkwürdige, namentlich für die Entwickelung der Radicaltheorie (vgl. S. 52—54) bedeutungsvolle Untersuchung Gay-Lussac's Licht verbreitet. Gay-Lussac zeigte 1815, dass in einer Reihe von Verbindungen ein kohlenstickstoffhaltiges „Radical“ eine ähnliche Rolle spielt, wie ein Element; er nannte dieses Radical „Cyanogen“ (von „*κύανος*“ blau, blaue Verbindungen erzeugend).

Nach unseren heutigen Anschauungen ist das Cyanradical eine aus einem Kohlenstoffatom und einem Stickstoffatom bestehende, einwerthige Gruppe:

$$—C\equiv N \text{ (bezw. } C\equiv N—).$$

In manchen Beziehungen — namentlich durch die Fähigkeit, mit Wasserstoff eine saure Verbindung, die Blausäure HCN, zu liefern, — ähnelt dieses Radical den Halogenatomen; man bezeichnet es zuweilen durch das abgekürzte Symbol Cy.

Analog den Halogenatomen existirt das Cyanradical unter gewöhnlichen Bedingungen nicht isolirt; das Molecül des freien Cyans besteht vielmehr aus zwei Cyangruppen:

$$N\vdots C\cdot C\vdots N.$$

Cyan C_2N_2 (Dicyan) scheint sich beim Ueberspringen von Inductionsfunken in einer Stickstoffatmosphäre zwischen Kohlenspitzen zu bilden[1]. Zur Darstellung[2] benutzt man die Zersetzung des Quecksilbercyanids in der Hitze (Gay-Lussac):

$$Hg(CN)_2 = Hg + C_2N_2;$$

[1] Morren, Compt. rend. **48**, 342 (1859).

[2] Die von Jacquemin (Ann. ch. [6] **6**, 140 [1885]) angegebene Methode, Cyan durch Zutropfen von Cyankaliumlösung zu Kupfervitriollösung:

$$4KCy + Cu_2SO_4 = 2K_2SO_4 + Cu_2Cy_2 + Cy_2$$

in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase wird das getrocknete Quecksilbercyanid zur dunkeln Rothgluth erhitzt, das entwickelte Cyangas wird über Quecksilber aufgefangen. Als Argument für die Constitution des Cyans, das als Nitril der Oxalsäure:

$$\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!C\!<\!\!\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} \longrightarrow N\equiv C-C\equiv N$$

erscheint, wenn man die beiden Cyanradicale seines Molecüls durch Kohlenstoffbindung verkettet annimmt, kann seine Bildung aus Ammoniumoxalat durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln, wie Phosphorpentoxyd (auch Glycerin[1]), angeführt werden, ferner seine Bildung durch Erhitzen von Glyoxim CH(N·OH)·CH(N·OH) (S. 846) mit Essigsäureanhydrid[2].

Cyan ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, stechendem Geruch, welches verhältnissmässig leicht zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt[3] werden kann; bei gewöhnlicher Temperatur bedarf man hierzu eines Drucks von etwa 4 Atmosphären. Das flüssige Cyan siedet bei $-20 \cdot 7^0$, erstarrt bei noch niederer Temperatur zu Krystallen, die bei $-34 \cdot 4^0$ schmelzen, und hält sich wochenlang unverändert. Das gasförmige Cyan wird bis zu einer Temperatur von etwa 800° nicht verändert[4]; auch bei noch höheren Temperaturen wird es nur langsam unter Abscheidung von Kohlenstoff und Bildung von Stickstoff zersetzt[5]. Cyangas verbrennt[6] mit purpurgesäumter Flamme. Es löst sich in etwa $^1/_4$ Volum Wasser, noch leichter in Alkohol. Die wässrige Lösung ist indess unbeständig[7], scheidet bald braune Flocken von sogenannter „Azulmsäure“ ab und enthält dann oxalsaures Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, Blausäure und Harnstoff.

Als Nitril der Oxalsäure erweist sich das Cyan in manchen Reactionen; so entsteht durch Wasseranlagerung unter dem Einfluss von Halogenwasserstoffsäure[8] oder von Wasserstoffsuperoxyd[9] (vgl. S. 367) aus Cyan das Oxamid $NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$; mit Schwefelwasserstoff tritt es zu Thioamiden der Oxalsäure (Flavean- und Rubeanwasserstoff, vgl. S. 649)

---

darzustellen, scheint nicht empfehlenswerth zu sein (vgl. Senf, J. pr. [2] **35**, 514 Anm. [1887]).

[1] Storch, Ber. **19**, 2459 (1886). [2] Lach, Ber. **17**, 1573 (1884).

[3] Faraday, Berz. Jb. **4**, 57 (1824). Ann. **56**, 158 (1845). — Bunsen, Ann. **32**, 200 (1839). — Drion u. Loir, Jb. **1860**, 41. — A. W. Hofmann, Ber. **3**, 663 (1870). — Chappuis u. Rivière, Compt. rend. **104**, 1504 (1887).

[4] V. Meyer u. Goldschmidt, Ber. **15**, 1163 (1882).

[5] Buff u. A. W. Hofmann, Ann. **113**, 135 (1860). — Berthelot, Compt. rend. **95**, 955 (1882). — Schützenberger, Compt. rend. **111**, 774 (1890).

[6] Vgl. Dixon, Journ. Soc. **49**, 384 (1886).

[7] Wöhler, Pogg. **15**, 627 (1829). — Pelouze u. Richardson, Ann. **26**, 63 (1838). Gianelli, Jb. **1856**, 435.

[8] Schmitt u. Glutz, Ber. **1**, 66 (1868).

[9] Radziszewski, Ber. **18**, 355 (1885).

zusammen; mit Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung behandelt[1], liefert es neben anderen Produkten den Imidoäther der Oxalsäure.

Analog dem Chlor reagirt das Cyan auf wässrige Kalilauge unter Bildung von Cyankalium und cyansaurem Kalium:

$$(CN)_2 + 2KOH = KCN + KCNO + H_2O.$$

Paracyan[2] $(CN)_x$ — eine polymere Modification des Cyans (vgl. S. 1029) — entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Cyans aus Quecksilbercyanid; bei der Elektrolyse von Cyankalium wird das Cyan vollständig in Form von Paracyan abgeschieden. Paracyan stellt ein braunes, amorphes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver dar und verwandelt sich beim Erhitzen auf 860° vollständig in Cyan.

Cyankohlensäure[3] $CN\cdot CO_2H$ steht als Halbnitril in der Mitte zwischen Cyan und Oxalsäure:

$$\begin{matrix} C\equiv N \\ | \\ C\equiv N \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C\equiv N \\ | \\ C{\lt}^{O}_{OH} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C{\lt}^{O}_{OH} \\ | \\ C{\lt}^{O}_{OH} \end{matrix}$$

Die Säure selbst existirt nicht, wohl aber ihre Ester, welche aus Oxaminsäureestern (S. 648) durch Wasserentziehung entstehen, z. B.

$$\begin{matrix} CO\cdot NH_2 \\ | \\ CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CN \\ | \\ CO\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}.$$

Cyankohlensäureäthylester $CN\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ ist flüssig, siedet bei 115° bis 116°, besitzt einen ätherischen, aber zugleich sehr stechenden Geruch, ist in Wasser unlöslich und zerfällt, in Berührung damit, langsam in Blausäure, Alkohol und Kohlensäure.

Cyanwasserstoff oder Blausäure.

Die Verbindungen der Kohlenwasserstoffradicale mit der Cyangruppe sind schon S. 251—252 u. S. 292 ff. besprochen worden. Es sei daran erinnert, dass sie in zwei isomeren Formen existiren, — einerseits als Nitrile, in denen das Kohlenwasserstoffradical mit dem Kohlenstoffatom der Cyangruppe verknüpft ist:

$$CH_3\cdot CN,$$

andererseits als Isonitrile (Carbylamine), in denen der Kohlenwasserstoffrest an dem Stickstoffatom der Cyangruppe haftet:

$$CH_3-\overset{III}{N}=\overset{II}{C} \text{ bezw. } CH_3-\overset{III}{N}=\overset{IV}{C}{\lt} \text{ bezw. } CH_3-\overset{V}{N}\equiv C.$$

---

[1] Volhard, Ann. **158**, 118 (1871). — Pinner u. Klein, Ber. **11**, 1481 (1878).

[2] Johnston, Berz. Jb. **10**, 72 (1831). Ann. **22**, 280 (1837). — Thaulow, Berz. Jb. **23**, 81 (1844). — Delbrück, J. pr. **41**, 164 (1847). — Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. **66**, 785, 795 (1868). — Schützenberger, Bull. **43**, 306 (1885). — Klason, J. pr. [2] **34**, 158 (1886). — Mulder, Rec. trav. chim. **6**, 199 (1887). — Hittorf, Ztschr. f. physik. Chem. **10**, 616 (1892).

[3] Wagner u. Tollens, Ber. **5**, 1045 (1872). — Weddige, J. pr. [2] **10**, 193 (1874). — Wallach, Ann. **184**, 12 (1877).

Die Wasserstoffverbindung des Cyans HCN dagegen existirt unserer Kenntnis nach nur in einer Form; sie ist eine Verbindung von saurer Natur und wird ihrer Ueberführbarkeit in Berlinerblau wegen gewöhnlich Blausäure genannt. Ihre Metallsalze, wie KCN, AgCN etc. kennen wir ebenfalls nur in einer Form. Es wirft sich mithin die Frage auf, ob die Constitution dieser uns allein bekannten Modificationen der Nitrilform:

$$H{-}C{\equiv}N$$

oder der Isonitrilform:

$$H{-}\overset{III}{N}{=}\overset{II}{C} \quad \text{bezw.} \quad H{-}\overset{III}{N}\;\overset{IV}{C}{\lt} \quad \text{bezw.} \quad H{-}\overset{V}{N}{\equiv}C$$

entspricht. Die Frage[1] lässt sich einstweilen nicht entscheiden. Manche Reactionen des Cyanwasserstoffs bezw. seiner Salze (vgl. S. 1003—1004) sprechen für die Nitrilformel, andere für die Isonitrilformel, wieder andere lassen sich mit beiden Formeln gut vereinen. Die Auffassung der Blausäure als Ameisensäurenitril $H{-}C{\equiv}N$ ist indess bisher die gebräuchlichere geblieben.

Aehnlichen Erscheinungen — Existenz zweier Reihen von Derivaten, während die Stammform nur in einer Modification bekannt ist, — begegnet man häufig. Sie werden im Anschluss an die Besprechung der Cyansäurederivate (vgl. S. 1023 ff.) eine nähere Erörterung erfahren.

Cyanwasserstoff oder Blausäure HCN ist zuerst von Gay-Lussac 1811 rein dargestellt. Sie findet sich in gebundener Form — als Amygdalin (vgl. Bd. II): ein Glykosid, das durch Hydrolyse in Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CHO$, Blausäure und Zucker zerfällt — häufig im Pflanzenreiche, so in den bitteren Mandeln, den Kirschlorbeerblättern, den Blättern von Gymnema latifolium Wall., den Rinden von Pygiumarten etc. Da in der Regel (aber nicht immer) das Amygdalin von einem Ferment begleitet wird, das seine Spaltung unter geeigneten Bedingungen bewirkt, so erhält man aus amygdalinhaltigen Pflanzentheilen, wenn man sie mit Wasser einweicht, meist eine Flüssigkeit, welche freie Blausäure enthält. Aber auch das directe Vorkommen von freier Blausäure in Pflanzen ist constatirt; in allen Theilen des javanischen Baumes „Pangium edule" findet sie sich, und zwar in erheblicher Menge; die Quantität Cyanwasserstoff, die in einem solchen Baum enthalten ist, wird auf mindestens 350 g geschätzt; die Samenkerne dieser Pflanze sind daher ein furchtbares Gift und werden auf Java als Gift beim Fischfang, als Insecten tödtendes Mittel benutzt; andererseits bilden sie, wenn durch passende Zubereitung (Kochen oder längeres Einweichen in fliessendem Wasser) die Blausäure entfernt ist, ein werthvolles Nahrungsmittel der Malaien[2].

Salze der Blausäure (Cyanide) entstehen, wenn Stickstoff und Kohlenstoff in Gegenwart von starken Basen bei Glühhitze zusammentreffen[3].

---

[1] Vgl. dazu Brühl, Ber. **26**, 809 (1893).

[2] Greshoff, Ber. **23**, 3548 (1890). [3] Vgl. Delbrück, J. pr. **41**, 161 (1847).

Leitet man Stickstoff über ein glühendes Gemisch von Kohle mit Pottasche oder Aetzbaryt, so erhält man Cyankalium bezw. Cyanbaryum[1]; Stickstoffbarium, im Kohlenoxydstrom auf Rothgluth erhitzt, liefert Cyanbaryum[2]. Werden stickstoffhaltige organische Körper mit einem Alkali erhitzt, so bildet sich Alkalicyanid; es beruht hierauf die Probe von LASSAIGNE zum Nachweis des Stickstoffs in organischen Verbindungen (S. 8) und die alte fabrikmässige Darstellung (vgl. S. 1036) des gelben Blutlaugensalzes K_4FeCy_6 (Ferrocyankalium), welches in grossen Mengen in den Handel gebracht wird und daher den technischen Ausgangspunkt für die Darstellung fast aller übrigen Cyanverbindungen bildet. Leitet man Ammoniak über glühende Kohlen, so wird Cyanammonium gebildet[3]; daher entsteht dieses Salz, wenn die stets stickstoffhaltige Steinkohle der trockenen Destillation unterworfen wird; so erklärt sich das Vorkommen von Cyanammonium im rohen Leuchtgas; bei der Reinigung des Leuchtgases wird sein Cyangehalt in den Reinigungsapparaten zurückgehalten, deren Inhalt zur Zeit eine technisch höchst wichtige Cyanquelle bildet.

Zur Darstellung der Blausäure bedient man sich des eben erwähnten, von der Grossindustrie (vgl. S. 1036) erzeugten Ferrocyankaliums K_4FeCy_6; man destillirt dieses Salz mit verdünnter Schwefelsäure (concentrirte Schwefelsäure entwickelt nicht Blausäure, sondern Kohlenoxyd):

$$2K_4FeCy_6 + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + K_2Fe_2Cy_6 + 6HCy$$

und erhält ein Destillat von wässriger Blausäure. Wendet man eine Schwefelsäure aus 4 Th. concentrirter Schwefelsäure und 7 Th. Wasser an, trocknet die entweichenden Dämpfe in gelinde erwärmten Chlorcaliumröhren und condensirt sie dann in einer Kältemischung, so erhält man wasserfreie Säure. Letztere kann auch in bequemer Weise gewonnen werden, indem man zu einer concentrirten, im Wasserbad erwärmten wässrigen Cyankaliumlösung eine concentrirte wässrige Weinsäurelösung zutropfen lässt; die entweichenden Dämpfe werden wieder durch Chlorcalcium, eventuell auch Phosphorsäureanhydrid getrocknet, dann condensirt.

Eine Reihe weiterer Bildungsweisen der Blausäure ist von theoretischem Interesse. Blausäure kann durch Vereinigung von Cyan mit Wasserstoff unter dem Einfluss dunkler elektrischer Entladungen[4] oder hoher Temperaturen[5] erhalten werden; aus einem Gemisch von Acetylen

[1] THOMPSON, Berz. Jb. **21**, 80 (1842). — BUNSEN u. PLAYFAIR, J. pr. **42**, 397 (1847). — MARGUERITE u. SOURDEVAL, Compt. rend. **50**, 1100 (1860). — HEMPEL, Ber. **23**, 3390 (1890).

[2] MAQUENNE, Compt. rend. **114**, 221 (1892).

[3] LANGLOIS, Berz. Jb. **22**, 84 (1843). — LEYBOLD, Schilling's Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung **1890**, 336.

[4] BOILLOT, Compt. rend. **76**, 1132 (1873).

[5] BERTHELOT, Ann. ch. [5] **18**, 380 (1879).

und Stickstoff[1] entsteht sie beim Durchschlagen von Induktionsfunken. Analog wie sich Isonitrile aus Aminen durch Einwirkung von Chloroform in Gegenwart von Alkalien bilden (S. 251), entsteht beim Aufkochen von Chloroform mit Ammoniak[2] und Kalilauge Blausäure. Ihre Bildung durch trockene Destillation des ameisensauren Ammoniums[3] entspricht andererseits wieder einer allgemeinen Bildungsreaction der Nitrile (S. 294), ebenso ihre Entstehung aus Methylamin (vgl. S. 295), aus welchem sie durch Zersetzung bei Rothglühhitze[4], ferner beim Anzünden der wässrigen Lösung[5] erhalten werden kann.

Zuweilen entsteht Blausäure auch durch Spaltung von complexen Verbindungen, so aus manchen aromatischen Nitroverbindungen (Dinitrobenzol, Pikrinsäure) durch Kochen mit Alkalien[6]. Häufig tritt sie bei der Oxydation organischer Verbindungen durch Salpetersäure[7] auf, wahrscheinlich weil die zunächst durch den Oxydationsprocess gebildete salpetrige Säure auf die ersten Oxydationsprodukte unter Bildung von Oximidoverbindungen einwirkt, die sich dann unter Abgabe von Blausäure zersetzen (vgl. z. B. das Verhalten des S. 860 beschriebenen Diisonitrosoacetons, der Oximidoessigsäure S. 949, der Isonitrosomalonsäure S. 983).

Wasserfreie Blausäure[8] ist eine farblose Flüssigkeit von bittermandelartigem Geruch, siedet bei $+26 \cdot 1^{0}$, erstarrt in der Kälte zu farblosen Krystallen, welche bei -14^{0} schmelzen, und besitzt bei 18^{0} das spec. Gew. 0·697; sie brennt mit violetter Flamme. Sie ist ein furchtbares, schon in äusserst kleinen Mengen tödtlich wirkendes Gift[9]; das beste Gegengift ist nach GAUTIER, welcher wohl die grössten Quantitäten wasserfreier Blausäure in Händen hatte, Einathmen von chlorhaltiger Luft; neuerdings hat sich bei Thierversuchen (nach KROHL) Wasserstoffsuperoxyd als sehr wirksames Antidot erwiesen.

Reine w a s s e r f r e i e Blausäure ist weder luft- noch lichtempfindlich; sie kann ohne Veränderung aufbewahrt werden; in Gegenwart von Spuren Feuchtigkeit und Ammoniak oder von Cyankalium dagegen zersetzt sie sich rasch unter Bräunung und Bildung von „Azulminsubstanzen“[10].

[1] BERTHELOT, Ann. **150**, 60 (1868). — Vgl. auch PERKIN, Jb. **1870**, 399.
[2] HEINTZ, Ann. **100**, 369 (1856). — A. W. HOFMANN, Ann. **144**, 116 (1867).
[3] PELOUZE, DOEBEREINER, Ann. **2**, 89 (1832).
[4] WURTZ, Ann. ch. [3] **30**, 454 (1850).
[5] TOLLENS, Ztschr. Chem. **1866**, 516.
[6] POST u. HÜBNER, Ber. **5**, 408 (1872).
[7] Vgl. HANTZSCH, Ann. **222**, 65 (1884).
[8] GAUTIER, Ann. ch. [4] **17**, 114 (1869).
[9] Vgl. über Blausäurewirkung: GAUTIER, Ann. ch. [4] **17**, 167 Anm. (1869). — SAMOYLOFF's Bericht, Cöthener Chem.-Ztg. **16**, 1668 (1892). — AUTENRIETH, Arch. f. Pharm. **231**, 105 (1892).
[10] GAUTIER, Ann. ch. [4] **17**, 158 (1869). — LESCOEUR u. RIGAULT, Bull. **34**, 472 (1880).

Die wässrige Säure zersetzt sich[1] — namentlich rasch am Licht — unter Abscheidung eines braunen Niederschlags und Bildung von Ammoniak, Ameisensäure, Oxalsäure etc.; durch Zusatz geringer Mengen von Mineralsäure wird die Zersetzung wesentlich verlangsamt[2].

Durch Reduction mit Wasserstoff[3] kann Blausäure in Methylamin, durch „Verseifung"[4] mit rauchender Salzsäure in Formamid, durch Behandlung mit Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung[5] in Ameisensäureester übergeführt werden. Diese Reactionen entsprechen durchaus der Auffassung der Blausäure als Formonitril, lassen sich aber, wie leicht ersichtlich, auch mit der Isonitrilformel $>C:NH$ gut vereinbaren.

Mit Halogenwasserstoffsäuren[6] vereinigt sich wasserfreie Blausäure zu additionellen krystallinischen Verbindungen, wie $2CNH + 3HCl$ und $2CNH + 3HBr$. — Auch mit Metallchloriden[7] tritt Cyanwasserstoff zu additionellen Verbindungen zusammen. — Wasserstoffsuperoxyd[8] erzeugt aus Cyanwasserstoff Oxamid. — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff[9] in eine concentrirte Lösung von Cyankalium wird eine Verbindung $C_4H_6N_8S_2$ (Chrysean) gebildet, die aus kochendem Wasser in goldgelben Nadeln krystallisirt.

Salze der Blausäure oder Cyanide. Die Blausäure ist eine wohlausgeprägte Säure; sie röthet Lakmuspapier und bildet Metallverbindungen von durchaus salzartigem Charakter; immerhin ist sie eine so schwache Säure, dass sie aus ihren Alkalisalzen schon durch Kohlensäure ausgetrieben wird; diese Salze zeigen daher beim Liegen an der Luft stets Geruch nach freier Blausäure. Nur die Cyanide der Alkalimetalle, der alkalischen Erden und des Quecksilbers sind in Wasser löslich; alle übrigen einfachen Cyanide sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in Cyankalium unter Bildung löslicher Doppelcyanide auf.

Entsprechend den beiden für die Blausäure selbst in Frage stehenden Constitutionsmöglichkeiten (vgl. S. 1000) kann man in ihren Salzen das Metallatom entweder an Kohlenstoff oder an Stickstoff gebunden annehmen:

$$Me-C\equiv N \quad \text{oder} \quad >C=N-Me.$$

Lässt man Alkylhalogene auf Cyankalium wirken, so erhält man als Hauptprodukt stets Nitrile (R·CN) neben geringen Mengen von Isonitrilen (R·NC); umgekehrt entstehen aus Cyansilber (Cyanquecksilber, Cyanzink[10]) und Alkylhalogenen als Hauptprodukt Isonitrile (R·NC). Fände ein ein-

[1] Vgl. auch v. d. Pfordten, Ber. **18**, 1875 (1885).
[2] Liebig, Ann. **18**, 70 Anm. (1836). [3] Debus, Ann. **128**, 200 (1863).
[4] Geiger, Ann. **1**, 54 (1832). — Pelouze, Ann. **2**, 84 (1832). — Claisen u. Matthews, Ber. **16**, 311 (1883).
[5] Pinner u. Klein, Ber. **11**, 1475 (1878).
[6] Gal, Ann. **138**, 38 (1866). — Gautier, Ann. ch. [4] **17**, 128 (1869). — Claisen u. Matthews, Ber. **16**, 308 (1883). — Nef, Ann. **270**, 306 (1892).
[7] Wöhler, Ann. **73**, 226 (1850). — Klein, Ann. **74**, 85 (1850).
[8] Radziszewski, Ber. **18**, 356 (1885). [9] Wallach, Ber. **7**, 902 (1874).
[10] Calmels, Compt. rend. **99**, 239 (1884).

facher Austausch des Metallatoms gegen einen Alkylrest statt, so könnte man aus diesen Thatsachen schliessen, dass unter den Metallcyaniden einige die Nitrilconstitution, andere die Isonitrilconstitution besitzen. Es ist indess auch möglich[1], dass das Halogenalkyl zunächst unter Addition reagirt, worauf dann Abspaltung des Metallhalogenids erfolgen könnte (vgl. S. 652, 963), z. B.:

$$>C{=}NK + C_2H_5J = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{J}{>}C{-}N{\cdot}K = C_2H_5{\cdot}C{\equiv}N + KJ.$$

Es ist oben erwähnt worden, dass die unlöslichen Metallcyanide sich in Cyankalium zu leicht löslichen Doppelcyaniden auflösen. Diese Neigung zur Bildung eigenthümlicher, salzartiger Doppelverbindungen ist eine besonders charakteristische Eigenschaft der Cyanwasserstoffsäure: sie bedingt es, dass die Chemie der Metallcyanide ein Gebiet von sehr weitem Umfang geworden ist.

Unter diesen Doppelcyaniden giebt es eine grosse Zahl, in welchen die Eigenschaften der Blausäure sowohl wie der darin enthaltenen Schwermetalloxyde durchaus verändert sind. Durch verdünnte kalte Mineralsäuren wird aus ihnen die Blausäure nicht — oder wenigstens nur partiell[2] — ausgetrieben, das Schwermetall kann in ihnen nicht direct durch die gewöhnlichen analytischen Reactionen nachgewiesen werden. Von diesen eigenthümlichen Doppelcyaniden sind besonders zwei eisenhaltige Cyanide:

K_4FeCy_6 **Ferrocyankalium** und K_3FeCy_6 **Ferricyankalium**

äusserst wichtig. Ihrer Zusammensetzung nach könnte man sie einfach als Doppelsalze aus Cyankalium und Cyaneisen betrachten:

$$K_4FeCy_6 = 4KCy + FeCy_2$$
$$K_3FeCy_6 = 3KCy + FeCy_3.$$

Allein dieser Auffassung widerspricht ihr Verhalten. Während Cyankalium ein furchtbares Gift ist, sind diese Salze verhältnissmässig ungiftig; versetzt man ihre Lösung mit verdünnten Mineralsäuren, so werden krystallinische Cyanwasserstoffverbindungen der Eisencyanide — Ferrocyanwasserstoff H_4FeCy_6 bezw. Ferricyanwasserstoff H_3FeCy_6 — abgeschieden; Eisen kann man aus den Lösungen jener Doppelcyanide weder durch Alkalien noch durch Alkalisulfide fällen. Vermischt man sie mit den Lösungen von anderen Schwermetallsalzen, so werden nicht etwa einfache Cyanide gefällt, sondern besondere eigenthümliche Niederschläge, in welchen das Alkalimetall obiger Salze durch Schwermetalle ersetzt ist, z. B.:

$$K_4FeCy_6 + 2CuSO_4 = Cu_2FeCy_6 + 2K_2SO_4$$
$$2K_3FeCy_6 + 3FeCl_2 = Fe_3(FeCy_6)_2 + 6KCl;$$

[1] Vgl. Nef, Ann. **270**, 329 (1892).
[2] Vgl. Autenrieth, Arch. f. Pharm. **231**, 99 (1892).

werden diese Niederschläge dann wieder mit Kali behandelt, so geht Cyaneisen in Form des ursprünglichen Alkalidoppelcyanids in Lösung, während das Hydroxyd des vorher gefällten Metalls zurückbleibt:

$$Cu_2FeCy_6 + 4KOH = K_4FeCy_6 + 2Cu(OH)_2.$$

Alle diese Erscheinungen lassen sich in einfacher Weise deuten, wenn man annimmt, dass gewisse Metallcyanide sich mit Cyanwasserstoff zu „complexen Säuren" vereinigen, in deren Molecülen das Metallatom einen Bestandtheil des Säureradicals bildet. Dass sich derartige Säuren wirklich isoliren lassen, ist eben schon bemerkt; jene Alkaliverbindungen erscheinen dann als lösliche Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure bezw. Ferricyanwasserstoffsäure, die sich mit Schwermetallsalzen zu unlöslichen Salzen derselben Säuren umsetzen.

Dass die Reactionen der Eisencyanverbindungen und ähnlicher Salze von den Reactionen der Cyanide und den gewöhnlichen Metallreactionen abweichen, erklärt sich in besonders einleuchtender Weise auf Grund der elektrolytischen Dissociationstheorie. Unsere analytischen Reactionen auf Cyan und Eisen sind im Sinne dieser Theorie nicht Reactionen auf die Cyangruppe oder die Eisenatome schlechthin, sondern auf die Ionen:

$$\overset{-}{CN} \text{ bezw. } \overset{+}{Fe}{}^{II} \text{ oder } \overset{+}{Fe}{}^{III},$$

deren Existenz in den Lösungen gewöhnlicher Cyanide oder gewöhnlicher Eisensalze anzunehmen ist. In einer Lösung von Ferro- oder Ferricyankalium aber existiren diese Ionen gar nicht und können daher auch nicht durch ihre Reactionen nachgewiesen werden. Vielmehr finden sich in diesen Lösungen neben den positiven Kaliumionen die negativen complexen Ionen:

$$\underset{\text{Ferrocyan}}{{}^{IV}\overline{FeCy_6}} \quad \text{bezw.} \quad \underset{\text{Ferricyan}}{{}^{III}\overline{FeCy_6}},$$

welche ihrerseits durch besondere Reactionen charakterisirt sind.

Will man sich durch Structurformeln ein Bild von diesen Doppelcyanverbindungen entwerfen, so liegt es nahe, in ihrem Molecül den in vielen polymeren Cyanverbindungen vorkommenden „Tricyankern" oder „Prussiankern" C_3N_3 (vgl. S. 1028), dem gewöhnlich die aufgelöste Formel:

```
        |
        C
      /   \\
     N     N
     |     |
   —C      C—
      \   //
        N
```

gegeben wird, anzunehmen und Formeln aufzustellen, wie

$$\overset{II}{Fe}\begin{cases}(Cy)_3K_2\\(Cy)_3K_2\end{cases} \qquad \overset{III}{Fe}\begin{cases}(Cy)_3K\\(Cy)_3K_2\end{cases};$$

allein diese Formeln entbehren jeder experimentellen Begründung, und die Bemühungen, die Zusammensetzung der Eisencyanverbindungen wie auch anderer complexer Salze

durch Structurformeln auszudrücken, haben überhaupt noch niemals zu einem befriedigenden Ergebniss geführt[1].

Neuerdings hat A. Werner[2] in umfassender Weise die Zusammensetzung der complexen anorganischen Verbindungen discutirt und überraschende Beziehungen ins Licht gestellt, welche sich bezüglich der Zusammensetzung von Metallammoniaksalzen, von Doppelchloriden, Doppelcyaniden und anderen Doppelsalzen, von sogenannten Krystallwasserverbindungen der einfachen Metallsalze etc. ergeben. Auf Grund dieser merkwürdigen Beziehungen entwickelt er eine vielversprechende, den Boden der heutigen Valenzlehre verlassende Theorie, welche auch auf die Eisencyanverbindungen angewendet werden kann. Die Eigenschaft des Eisenatoms, durch Zusammentritt mit sechs Gruppen ein complexes Radical zu bilden, die aus den Formeln der Ferrocyanide und Ferricyanide erkennbar ist, erscheint als specieller Fall einer allgemeinen Eigenthümlichkeit, welche einer grossen Zahl von Elementaratomen zukommt und für die Constitution vieler Metallsalze von fundamentaler Bedeutung zu sein scheint. Werner denkt sich diese sechs Gruppen zunächst in einer Sphäre um das Metallatom gelagert — und zwar in den Ecken eines Octaëders, in dessen Centrum sich das Metallatom selbst befindet; dieses System bildet das eine Ion; ausserhalb dieser Sphäre befänden sich die Atome bezw. Gruppen, welche bei der elektrolytischen Dissociation als Ionen von entgegengesetztem Charakter losgelöst werden. Diese kurzen Andeutungen mögen hier genügen, um die Richtung der Werner'schen Speculationen zu kennzeichnen, bezüglich ihrer Durchführung muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Wenn die Cyanwasserstoffsäure selbst auch in der organischen Chemie behandelt wird, so werden ihre Salze aus Zweckmässigkeitsgründen doch in der Regel schon in der anorganischen Chemie bei den einzelnen Metallen besprochen, da die Kenntniss der Metallcyanide für die Charakterisirung mancher Metalle sehr wichtig und für das Verständniss vieler analytischer Methoden unerlässlich ist. Von den einzelnen Cyaniden ist daher hier nur so viel mitgetheilt, als zur Kennzeichnung der Cyanwasserstoffsäure selbst nöthig erscheint; eingehendere Angaben über die einzelnen Cyanide finden sich in den ausführlichen Lehrbüchern der anorganischen Chemie bei der Schilderung der betreffenden Metalle.

Cyankalium KCN ist ein zerfliessliches, farbloses, furchtbar giftiges Salz, das in Würfeln oder Octaëdern krystallisirt erhalten werden kann. Im Handel findet man es meist in Stücken oder Stangen, die durch Erstarren des geschmolzenen Salzes gewonnen sind. Es ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol kaum, dagegen in wässrigem Alkohol ziemlich leicht löslich und schmilzt bei Rothgluth ohne Zersetzung. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von ameisensaurem Kalium. Cyankalium wird technisch aus dem Ferrocyankalium durch Zersetzung in der Hitze dargestellt (vgl. S. 1038); schmilzt man Ferrocyankalium unter Zusatz von Pottasche, so erhält man das sogenannte „Liebig'sche Cyankalium“, das neben Kaliumcyanid auch Kaliumcyanat enthält:

$$K_4Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = 5KCN + KCNO + Fe + CO_2;$$

chemisch reines Cyankalium wird als pulvrig krystallinischer Niederschlag durch Einleiten von Blausäuredämpfen in alkoholisches Kali erhalten. Geschmolzenes Cyankalium ist ein kräftiges Reductionsmittel, das in der analytischen Chemie häufig zur Abscheidung der regulinischen Metalle aus ihren Oxyden oder Sulfiden benutzt wird;

[1] Vgl. Werner, Ztschr. f. anorgan. Chem. 3, 282—283 (1893).
[2] Ebenda, 267 ff.

seine Wirkung beruht darauf, dass es den Sauerstoff bezw. Schwefel entzieht, um selbst in cyansaures bezw. sulfocyansaures Kalium (KCNO und KCNS) überzugehen (vgl. S. 1010, 1014). In der organischen Chemie benutzt man es vielfach zur Einführung von Cyan an Stelle von Halogen (vgl. z. B. S. 293). Ueber seine technische Verwendung vgl. S. 1038.

Cyansilber AgCN ist ein weisser, käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in Ammoniak leicht löslich. In Cyankalium löst es sich leicht unter Bildung des Doppelsalzes $KAgCy_2$ auf.

Kupfercyanid ist ein sehr unbeständiger gelber Niederschlag, der sich rasch unter Abgabe von Cyan und Verwandlung in ein cyanärmeres Salz zersetzt (vgl. Anm. 2 auf S. 997). Eine Auflösung von Kaliumkupfercyanür — bereitet durch Eintragen von überschüssigem Cyankalium in erwärmte Kupfervitriollösung — wird häufig bei der Darstellung von aromatischen Verbindungen zum Austausch der Diazogruppe gegen Cyan benutzt (SANDMEYER'sche Reaction, vgl. Bd. II).

Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$ — durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Blausäure oder durch Kochen von Berlinerblau mit Quecksilberoxyd und Wasser darstellbar — krystallisirt in quadratischen Säulen, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und äusserst giftig. Es dient zur Darstellung des freien Cyans (S. 997).

Ferrocyanwasserstoffsäure H_4FeCy_6 bildet weisse Krystalle, färbt sich an der Luft bald blau, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. — Kaliumferrocyanid $K_4FeCy_6 + 3H_2O$ (gelbes Blutlaugensalz) bildet citronengelbe wasserhaltige Krystalle, in wasserfreiem Zustand ein weisses Pulver; es ist in etwa 4 Theilen kaltem Wasser löslich; über seine technische Darstellung und Bedeutung vgl. S. 1036—1037; es bildet sich beim Kochen von Cyankaliumlösung mit Eisenoxydul:

$$Fe(OH)_2 + 6KCN = K_4Fe(CN)_6 + 2KOH;$$

diese Bildung wird zum qualitativen Nachweis des Cyans benutzt (vgl. S. 1008). — Ferriferrocyanid $Fe_4(FeCy_6)_3 = Fe_7Cy_{18}$ ist der unter dem Namen „Berlinerblau" bekannte Niederschlag, der beim Vermischen von Ferrocyankaliumlösungen mit Eisenoxydsalzen entsteht. — Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Ferrocyansilber ist Ferrocyanäthyl[1] $(C_2H_5)_4FeCy_6$ erhalten, das aus Chloroform in rhombischen, chloroformhaltigen Krystallen anschiesst, in Wasser leicht löslich ist und sich bei 212—214° zersetzt. — Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyansalze werden Salze der Nitroprussidwasserstoffsäure gewonnen; das Nitroprussidnatrium $Na_2FeCy_5(NO) + 2H_2O$ krystallisirt in prächtigen rubinrothen Prismen; seine Lösung giebt mit Alkalisulfiden eine intensive violette Färbung, die bald wieder verschwindet, und dient als empfindliches Reagens auf Schwefelwasserstoff.

Ferricyanwasserstoffsäure H_3FeCy_6 bildet braune Nadeln. — Kaliumferricyanid K_3FeCy_6 (rothes Blutlaugensalz) wird durch Einleiten von Chlor in Kaliumferrocyanidlösung erhalten:

$$K_4FeCy_6 + Cl = K_3FeCy_6 + KCl,$$

stellt dunkelrothe Krystalle dar und löst sich in etwa 2½ Th. Wasser; durch Umsetzung mit Eisenoxydulsalzen giebt es „Turnbull's Blau" (Ferroferricyanid $Fe_3(FeCy_6)_2 = Fe_5Cy_{12}$) und dient daher in der analytischen Chemie als Reagens auf Eisenoxydul. In der organischen Chemie wird es häufig als Oxydationsmittel in alkalischer Lösung verwendet; die Oxydationswirkung zweier Molecüle K_3FeCy_6 entspricht einem Sauerstoffatom:

$$2K_3FeCy_6 + 2KOH + X = 2K_4FeCy_6 + H_2O + XO$$

[1] M. FREUND, Ber. 21, 935 (1888).

(X ein zu oxydirendes Molecül). Umgekehrt wirkt Ferrocyankalium in saurer Lösung reducirend, z. B.:

$$5K_4FeCy_6 + KMnO_4 + 8HCl = 5K_3FeCy_6 + 6KCl + MnCl_2 + 4H_2O.$$

Zum qualitativen Nachweis[1] führt man die Blausäure in Berlinerblau oder in die an der rothen Eisenreaction (vgl. S. 1016) leicht erkennbare Rhodanwasserstoffsäure über. Ersteres geschieht, indem man die zu prüfende Lösung mit einigen Tropfen Eisenoxydul-oxydlösung versetzt, darauf alkalisch macht, mit den ausgefallenen Eisenoxyden kurze Zeit erwärmt und nun mit Salzsäure ansäuert (vgl. die Prüfung organischer Verbindungen auf Stickstoff, S. 8). Zur Ueberführung in eine Rhodanlösung verdampft man die zu prüfende Flüssigkeit nach Zusatz von gelbem Schwefelammonium auf dem Wasserbade zur Trockne; man nimmt nun wieder mit Wasser auf und prüft die Lösung, die jetzt statt des ursprünglich vorhandenen Cyanwasserstoffs Rhodanwasserstoffsäure (HCNS) in Form des Ammoniumsalzes enthalten würde, mit Eisenchlorid. — Zur quantitativen Bestimmung benutzt man das Cyansilber. Man fällt dasselbe entweder aus schwach salpetersaurer Lösung aus und wägt es auf einem gewogenen Filter. Oder man titrirt in alkalischer Lösung mit titrirter Silberlösung nach Zusatz von etwas Kochsalz; es fällt zunächst nur Cyansilber aus, das sich aber gleich wieder zu dem Doppelsalz $KAg(CN)_2$ löst, so lange noch auf ein Molecül Silbercyanid ein Molecül Alkalicyanid vorhanden ist; sowie aber auf 2 Mol. Alkalicyanid 1 Mol. Silbernitrat zugesetzt ist, bildet sich auf weiteren Zusatz ein bleibender Niederschlag von Chlorsilber[2].

Polymere der Blausäure. Bei längerem Stehen von wässriger Blausäure, welcher durch Zusatz von etwas Cyankalium oder kaustischen oder kohlensauren Alkalien alkalische Reaction verliehen ist, bildet sich neben Azulmsäure (vgl. S. 998, 1002) und anderen Produkten eine der Blausäure polymere Verbindung[3], welche sich mit Aether ausschütteln lässt. Sie bildet farblose Krystalle, löst sich schwer in kaltem Wasser, beginnt bei 140° sich zu zersetzen und wird beim Erwärmen mit Barytlösung oder Salzsäure in Kohlensäure, Ammoniak und Glykokoll gespalten; auf Grund dieser Spaltung wird ihr die Formel eines Amidomalonitrils $CN\cdot CH(NH_2)\cdot CN$ (vgl. Amidomalonsäure, S. 837):

$$H\cdot C\vdots N + 2H\cdot CN = H\cdot C\begin{matrix}\diagup CN\\ -NH_2,\\ \diagdown CN\end{matrix}$$

$$CN\cdot CH(NH_2)\cdot CN + 4H_2O = CO_2 + CH_2(NH_2)\cdot CO_2H + 2NH_3$$

beigelegt.

Adenin[4] $C_5H_5N_5$ — eine von Kossel bei der Verarbeitung von Pankreasdrüsen aufgefundene basische Substanz — ist der Blausäure polymer und mag daher

[1] Vgl. Link u. Möckel, Ztschr. f. analyt. Chem. 17, 456 (1878).

[2] Liebig, Ann. 77, 102 (1851).

[3] O. Lange, Ber. 6, 99 (1873). — Wippermann, Ber. 7, 767 (1874). — Lescoeur u. Rigault, Bull. 34, 473 (1880).

[4] Kossel, Ber. 18, 78, 1928 (1885); 20, 3356 (1887). — Schindler, Ztschr. f. physiol. Chem. 13, 432 (1889). — Bruhns, Ber. 23, 225 (1890). — Bruhns u. Kossel, Ztschr. f. physiol. Chem. 16, 1 (1892). — Krüger, ebenda, 160, 329.

hier aufgeführt werden, obgleich sie mit der Blausäure nicht durch genetische Beziehungen verknüpft ist. Das Adenin entsteht durch Spaltung der in allen entwickelungsfähigen Zellen vorkommenden Nucleïne und wird daher häufig in den Extracten thierischer oder pflanzlicher Gewebe gefunden. Es krystallisirt aus Wasser mit 3 Mol. Krystallwasser, wird bei 53—54° wasserfrei, bildet Salze wie $C_5H_5N_5.HCl$, liefert, mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhitzt, ein Monacetylderivat $C_5H_4N_5(CO \cdot CH_3)$, wird durch Erhitzen mit Salzsäure in Ammoniak, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Glykokoll gespalten und durch salpetrige Säure in Hypoxanthin (S. 1090) übergeführt. Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung ist das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche (1 : 3500) Pikrat geeignet.

Cyansäure und ihre Derivate.

Aus den Salzen der Cyanwasserstoffsäure Me^ICN entstehen durch Oxydation Salze der Cyansäure Me^ICNO, denen das Säurehydrat

$$HCNO : \text{Cyansäure}$$

entspricht. Entsprechend der Nitrilformel und Isonitrilformel der Blausäure kann man für diese Säure die beiden Formeln:

$$C\begin{matrix}\diagup OH \\ \equiv N\end{matrix} \quad \text{und} \quad C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{matrix}$$

Normale Cyansäure (Nitril der Kohlensäure) — **Isocyansäure,** Carbimid (Imid der Kohlensäure)

aufstellen. Da sich das Kaliumsalz der Cyansäure auch aus Chlorcyan (vgl. S. 1011) durch Einwirkung von Kali bildet, so sollte man auf Grund dieser Bildungsweise

$$CN \cdot Cl + 2KOH = CN \cdot OK + KCl + H_2O$$

sein Metallatom an Sauerstoff gebunden annehmen. Andererseits entstehen aber durch Austausch der Metallatome gegen Alkylreste aus den cyansauren Salzen Ester, welche ihren Spaltungen zufolge zweifellos das Alkyl an Stickstoff gebunden enthalten, z. B.:

$$CNOAg + C_2H_5J = AgJ + C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\diagdown N \cdot C_2H_5\end{matrix},$$

$$C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\diagdown N \cdot C_2H_5\end{matrix} + H_2O = CO_2 + H_2N \cdot C_2H_5.$$

Wir kennen die Cyansäure selbst und ihre Salze nur in e i n e r Form (vgl. S. 999—1000), für welche mithin die b e i d e n obigen Structurformeln möglich sind; eine entscheidende Auswahl zwischen denselben kann einstweilen nicht getroffen werden (vgl. S. 1023 ff.).

Cyansäure HCNO wird aus ihrer polymeren Modification — der Cyanursäure $H_3C_3N_3O_3$ (vgl. S. 1030), welche durch Erhitzen von Harnstoff oder aus Cyanurbromid erhalten werden kann, — gewonnen, indem man die Cyanursäure im Kohlensäurestrom erhitzt und die durch ihren

Zerfall gebildeten Cyansäuredämpfe in einer Kältemischung condensirt[1]. Cyansäure ist eine sehr flüchtige, stechend riechende und ätzend wirkende Flüssigkeit. Sie ist höchst unbeständig; bei 0° ist sie innerhalb einer Stunde in eine polymere Modification von unbekannter Moleculargrösse — das weisse, amorphe Cyamelid $(HCNO)_x$, das beim Erhitzen wieder Cyansäure liefert, — verwandelt; beim Herausnehmen der flüssigen Cyansäure aus dem Kältegemisch erfolgt diese Umwandlung explosionsartig. Die wässrige Cyansäurelösung zersetzt sich oberhalb 0° rasch in Kohlensäure und Ammoniak:

$$CONH + H_2O = CO_2 + NH_3;$$

in ätherischer Lösung polymerisirt sich Cyansäure zu Cyanursäure[2], ebenso in Berührung mit Triäthylphosphin[3].

Kaliumcyanat KCNO entsteht durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Cyankalium[4], z. B. beim Glühen desselben (bezw. des Ferrocyankaliums) mit Braunstein oder Mennige. Zur Darstellung[5] trägt man zweckmässig ein inniges, sehr fein gepulvertes Gemisch von 100 g Ferrocyankalium und 75 g Kaliumbichromat in Portionen von 3—5 g in eine stark — aber nicht bis zum Glühen — erhitzte eiserne Schale, wobei die Oxydation jedesmal unter zunderähnlichem Aufglimmen stattfindet; dem porösen, lockeren, fast schwarzen Reactionsprodukt entzieht man das Kaliumcyanat durch Auskochen mit 80procentigem Alkohol. Cyansaures Kalium bildet sich ferner beim Einleiten von Cyan (vgl. S. 999) oder von Chlorcyan (S. 1011) in Kalilauge und aus zahlreichen Amiden der Kohlensäure — Harnstoff, Urethanen, Guanidin etc. — durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge[6]. Es stellt ein weisses Krystallpulver dar und ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht löslich. In wässriger Lösung zersetzt es sich allmählich unter Uebergang in Ammonium- und Kaliumcarbonat; säuert man seine Lösung mit Salzsäure an, so erhält man ebenfalls infolge der Unbeständigkeit der freien Cyansäure ihre Zersetzungsprodukte — Kohlensäure und Ammoniak.

Aus dem Kaliumcyanat können durch doppelte Umsetzungen andere Salze der Cyansäure erhalten werden. Von besonderem Interesse ist das Ammoniumcyanat wegen seines Uebergangs in Harnstoff (vgl. S. 1051). Silbercyanat AgCNO ist ein weisser Niederschlag, der sich im Gegensatz zu Silbercyanid in verdünnter Salpetersäure unter Zersetzung auflöst.

[1] Liebig u. Wöhler, Pogg. **20**, 383 (1830). — Baeyer, Ann. **114**, 165 (1860). — Gattermann u. Rossolymo, Ber. **23**, 1192 (1890).

[2] Klason, J. pr. [2] **33**, 129 (1885).

[3] A. W. Hofmann, Ann. Suppl. 1, 58 (1861).

[4] Wöhler, Berz. Jb. 3, 78 (1824); **4**, 92 (1825). — Liebig, Ann. **41**, 289 (1842). — Kolbe, Ann. **64**, 237 (1848). — Clemm, Ann. **66**, 382 (1848). — Lea, Jb. **1861**, 789.

[5] Chichester A. Bell, Chem. News **32**, 99 (1875). — Gattermann u. Cantzler, Ber. **23**, 1223 (1890).

[6] Emich, Monatsh. **10**, 321 (1889).

Die Cyansäure kann als Stammsubstanz einer Anzahl von Substanzen betrachtet werden, die in folgender Reihenfolge:

1. Halogenverbindungen des Cyans oder Halogenide der Cyansäure CNCl, CNBr, CNJ.
2. Cyansäure- bezw. Isocyansäureester.
3. Thiocyansäure CNSH (Rhodanwasserstoffsäure) und ihre Abkömmlinge.
4. Cyanamid $CN(NH_2)$ bezw. Carbodiimid $C(:NH)_2$ und seine Abkömmlinge.

nunmehr beschrieben werden mögen. Alle Glieder dieser Gruppe existiren ferner in polymeren, trimolecularen Modificationen; diese „Tricyanverbindungen" werden in einem späteren Abschnitt (S. 1028 ff.) im Zusammenhang behandelt.

Die **Halogenverbindungen des Cyans oder Halogenide der Cyansäure** werden durch Einwirkung der Halogene sowohl auf Metallcyanide wie auf wässrige Blausäure selbst gebildet[1]. Zur Darstellung des Chlorcyans[2] ist es empfehlenswerth, die Blausäure selbst der Einwirkung von Chlor zu unterwerfen, da beim Einleiten von Chlor in Quecksilbercyanidlösung zuweilen Explosionen eintreten. Chlorcyan CNCl ist eine farblose, sehr giftige Verbindung von äusserst stechendem Geruch, bei gewöhnlicher Temperatur an der Grenze zwischen flüssigem und gasförmigem Aggregatzustand; es siedet[3] bei $+15 \cdot 5^0$ und erstarrt bei -6^0 krystallinisch; in Wasser ist es etwas löslich. Beim Aufbewahren polymerisirt es sich theilweise zu Cyanurchlorid $C_3N_3Cl_3$ (s. S. 1031); mit Kalilauge liefert es Chlorkalium und cyansaures Kalium:

$$CNCl + 2KOH = CN \cdot OK + KCl + H_2O.$$

Bromcyan CNBr schmilzt bei ungefähr 52° und siedet[4] bei 61·3°. — Jodcyan CNJ kommt häufig im käuflichen Jod vor[5] und wird zweckmässig durch Sublimation eines Gemisches von Jod und Quecksilbercyanid in gelinder Wärme dargestellt[6]. Es bildet farblose Nadeln, riecht stechend und ist sehr giftig; es ist leicht flüchtig und sublimirt weit unter seinem Schmelzpunkt, der im zugeschmolzenen Capillarröhrchen bei 146·5° gefunden wird; in Wasser ist es leicht löslich; mit Jodwasserstoff, schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff und anderen Reductionsmitteln

[1] Serullas, Berz. Jb. **8**, 89, 94 (1829); **12**, 79 (1833). — Wöhler, Ann. **73**, 220 Anm. (1850). — Cahours u. Cloëz, Ann. **90**, 97 (1854). — Langlois, Ann. Suppl. **1**, 383 (1861). — E. v. Meyer, J. pr. [2] **36**, 294 (1887).

[2] Gautier, Ann. **141**, 122 (1867). — Weith, Ber. **7**, 1745 (1874).

[3] Wurtz, Ann. **79**, 280 (1851). — Salet, Ann. **136**, 144 (1865).

[4] Mulder, Rec. trav. chim. **4**, 151 (1885).

[5] Scanlan, F. Meyer, Jb. **1847/48**, 380. — Klobach, Jb. **1849**, 251. — Semenoff, Jb. **1871**, 224.

[6] Wöhler, Berz. Jb. **2**, 75 (1823). — Serullas, Berz. Jb. **5**, 66 (1826). — Linnemann, Ann. **120**, 36 Anm. (1861). — Seubert u. Pollard, Ber. **23**, 1063 (1890).

setzt es sich unter Abscheidung von Jod, das durch einen Ueberschuss des Reductionsmittels wieder verschwindet, und Bildung von Blausäure um[1], z. B.:

$$2CNJ + SO_2 + 2H_2O = 2HCN + J_2 + H_2SO_4;$$

concentrirte Schwefelsäure scheidet in der Kälte Jod ab[2]. Zink scheidet aus der ätherischen Lösung sofort Jod unter Bildung von Cyanzink ab[3].

Ester der Cyansäure. Wenn man Chlorcyan mit Natriumalkoholaten in Reaction bringt, so sollte man erwarten, die **Ester der normalen Cyansäure** N⋮C—O·R entstehen zu sehen, z. B.:

$$CN \cdot Cl + NaO \cdot C_2H_5 = CN \cdot O \cdot C_2H_5 + NaCl.$$

Diese Reaction[4] ist eingehend untersucht; allein es ist bisher nicht gelungen, jener Ester in reinem Zustand habhaft zu werden. Trotzdem ist es höchstwahrscheinlich, dass sie in dieser Reaction gebildet werden; denn es gelingt leicht, aus dem Reactionsprodukt ihre trimolecularen Modificationen — die Cyanursäureester $(CN)_3(O \cdot C_2H_5)_3$, welche zweifellos die Alkylgruppen an Sauerstoff gebunden enthalten (vgl. S. 1031—1032), — zu isoliren.

Dagegen sind die **Ester der Isocyansäure** CO:N·R (Alkylcarbimide, Alkylisocyanate) wohlbekannte Verbindungen, welche für die Geschichte der organischen Chemie dadurch von hervorragender Bedeutung geworden sind, dass ihr Studium zu der Entdeckung der aliphatischen Amine führte (vgl. S. 229, 233). Wurtz[5] erhielt sie zuerst durch Destillation von ätherschwefelsauren Salzen mit Kaliumcyanat; bequemer werden sie durch Einwirkung von Alkylhalogenen auf Silbercyanat erhalten[6], z. B.:

$$CNOAg + C_3H_7J = CO:N \cdot C_3H_7 + AgJ.$$

Auch von den Aminen ausgehend, kann man zu den Isocyansäureestern gelangen. Leitet man über die salzsauren Salze der primären Amine in der Wärme Chlorkohlenoxyd:

$$Cl \cdot CO \cdot Cl + NH_2 \cdot CH_3.HCl = Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3 + 2HCl,$$

so erhält man Carbaminsäurechloride (vgl. S. 1058), welche beim Zusammenbringen mit Kalk Isocyansäureester liefern[7]:

$$Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3 - HCl = CO:N \cdot CH_3.$$

Dass man die Isonitrile durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in

---

[1] Strecker, Ann. **148**, 95 (1868). — E. v. Meyer, J. pr. [2] **36**, 292 (1887). — Meineke, Ztschr. f. anorg. Chem. **2**, 157 (1892).

[2] Gossin, Bull. **43**, 98 (1885).

[3] Calmels, Compt. rend. **99**, 240 (1884).

[4] Cloëz, Ann. **102**, 354 (1857). — Gal, Ann. **137**, 128 (1865). — A. W. Hofmann u. Olshausen, Ber. **3**, 269 (1870). — Ponomarew, Ber. **15**, 515 (1882). — Mulder, Rec. trav. chim. **1**, 191 (1882); **2**, 133 (1883); **3**, 287 (1884).

[5] Ann. ch. [3] **42**, 43 (1854).

[6] Vgl. Cahours u. Hofmann, Ann. **102**, 297 (1857). — Brauner, Ber. **12**, 1875, 1877 (1879).

[7] Gattermann u. G. Schmidt, Ann. **244**, 35, 36 (1887).

Isocyanate überführen kann[1], ist schon S. 252 erwähnt; auch an den merkwürdigen Uebergang der Bromamide in Isocyanate[2] durch Bromwasserstoffentziehung (vgl. S. 371), durch welchen sich die HOFMANN'sche Reaction zur Darstellung primärer Amine aus Säureamiden (S. 235) erklärt, sei nochmals erinnert.

Die Alkylisocyanate CO : N·R sind leicht flüchtige Flüssigkeiten von heftigem erstickendem Geruch; beim Aufbewahren verwandeln sie sich — vermuthlich unter dem Einfluss geringfügiger Verunreinigungen — ziemlich rasch in die polymeren Isocyanursäureester. Sie sind durch grosse Reactionsfähigkeit ausgezeichnet. Wichtig zur Beurtheilung ihrer Constitution ist vor Allem die schon mehrfach erwähnte Spaltung in Kohlensäure und Amine:

$$CH_3\cdot N:CO + H_2O = CH_3\cdot NH_2 + CO_2,$$

welche sie beim Erwärmen mit Alkalien erleiden; durch diese Spaltung wird unzweideutig dargethan, dass ihr Alkylrest an Stickstoff gebunden ist. Mit Alkoholen vereinigen sie sich zu Carbaminsäureestern (Urethanen, vgl. S. 1058):

$$CO:N\cdot C_2H_5 + C_2H_5\cdot OH = CO\begin{cases} NH\cdot C_2H_5 \\ O\cdot C_2H_5 \end{cases},$$

mit Ammoniak oder primären und secundären Aminen zu alkylirten Harnstoffen:

$$CO:N\cdot C_2H_5 + NH_3 = CO\begin{cases} NH\cdot C_2H_5 \\ NH_2 \end{cases}.$$

So erklärt es sich, dass beim Kochen der Isocyanate mit Wasser symmetrisch dialkylirte Harnstoffe gebildet werden; das aus einem Molecül Isocyanat neben Kohlensäure abgespaltene Amin addirt sich an ein noch unverändertes Molecül des Isocyansäureesters:

$$CO:N\cdot C_2H_5 + H_2O = CO_2 + NH_2\cdot C_2H_5,$$

$$CO:N\cdot C_2H_5 + NH_2\cdot C_2H_5 = CO\begin{cases} NH\cdot C_2H_5 \\ NH\cdot C_2H_5 \end{cases}.$$

Nach der „Genfer Nomenclatur" (vgl. S. 1091 ff.) werden die Isocyanate durch die Endung -carbonimid charakterisirt:

$C_2H_5\cdot N\cdot CO$: Aethylcarbonimid
etc.

Methylisocyanat $CH_3\cdot N:CO$ (Methylcarbonimid) siedet bei 37·5°. Aethylisocyanat $C_2H_5\cdot N:CO$ (Aethylcarbonimid) siedet bei 60—61° und besitzt das spec. Gew. 0·898.

Acetylisocyanat[3] $CH_3\cdot CO\cdot N:CO$ entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber, konnte zwar nicht in ganz reinem Zustand isolirt, wohl aber durch seine Umwandlungen sicher constatirt werden. Es siedet bei etwa 80°,

[1] GAUTIER, Ann. **149**, 313 (1869).
[2] A. W. HOFMANN, Ber. **15**, 756 (1882).
[3] SCHOLL, Ber. **23**, 3510, 3516 (1890).

vereinigt sich mit Alkohol zu Acetylurethan $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$, mit Ammoniak zu Monacetylharnstoff $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, mit Acetamid zu Diacetylharnstoff $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ und wird durch Wasser in Acetamid und Kohlensäure gespalten.

Die **Thiocyansäure oder Rhodanwasserstoffsäure** HCNS ist die der Cyansäure entsprechende Schwefelverbindung. Wie aus den Salzen des Cyanwasserstoffs durch Sauerstoffaufnahme (vgl. S. 1006—1007, 1009, 1010) Salze der Cyansäure entstehen, so werden durch directe Vereinigung der Cyanide mit Schwefel[1] — z. B. durch Kochen von Cyankaliumlösung mit Schwefel — Salze der Thiocyansäure gebildet; umgekehrt wird Rhodannatrium durch Schmelzen mit Zink wieder unter Entschwefelung in Cyannatrium verwandelt[2] (NaCNS + Zn = NaCN + ZnS). Durch Zersetzung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure erhält man am leichtesten eine wässrige Lösung von freiem Rhodanwasserstoff; destillirt man eine etwa 10 procentige Rhodanwasserstofflösung im Vacuum und entwässert die Dämpfe durch Chlorcalcium, das auf 40° erwärmt wird, so erhält man die wasserfreie Säure[3], die in einer Kältemischung condensirt werden kann. Sie stellt eine sehr flüchtige, scharf riechende Flüssigkeit dar; sobald sie aus der Kältemischung genommen wird, verwandelt sie sich in wenigen Minuten unter starker Erhitzung in einen festen, gelben, amorphen Körper (vgl. S. 1010 das analoge Verhalten der Cyansäure). Die Rhodanwasserstoffsäure kommt an Stärke den Halogenwasserstoffsäuren nahe[4].

Die wässrige, verdünnte, nicht mehr als 5 % enthaltende Lösung[5] ist recht beständig. In concentrirter wässriger Lösung zersetzt sich[6] Rhodanwasserstoff in Persulfocyansäure (s. unten) und Cyanwasserstoff:

$$3HCNS = HCN + H_2C_2N_2S_3.$$

Eine Lösung von mittlerer Concentration wird durch einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure bei gelinder Wärme wesentlich in Kohlenoxysulfid und Ammoniak:

$$HCNS + H_2O = COS + NH_3$$

zersetzt; wird sehr starke Rhodanwasserstoffsäure der Einwirkung von Mineralsäuren ausgesetzt, so verläuft die Zersetzung in complexerer Weise.

Persulfocyansäure[7] $C_2N_2H_2S_3$ (Xanthanwasserstoff) — das eben erwähnte Zersetzungsprodukt des Rhodanwasserstoffs — krystallisirt aus 60 procentiger Essigsäure in gelben dichroïtischen Prismen, ist in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser etwas löslich und ist eine zweibasische Säure; durch Lösen in Cyankalium liefert sie wieder Rhodankalium; sie scheint in zwei Modificationen — einer sehr labilen farblosen und der gewöhnlichen gelben Form — zu existiren. Durch Behand-

[1] Berzelius, Berz. Jb. **1**, 48 (1822). — Liebig, Ann. **50**, 349 (1844); **51**, 288 (1844); **61**, 126 (1847).

[2] Vgl. Playfair, Ber. **25c**, 431 (1892).

[3] Klason, J. pr. [2] **35**, 400 (1887).

[4] Ostwald, J. pr. [2] **32**, 305 (1885).

[5] Klason, J. pr. [2] **35**, 404 (1887).

[6] J. pr. [2] **36**, 57.

[7] Liebig, Ann. **10**, 8 (1834). — Völckel, Ann. **43**, 74 (1842). — Hermes, Ztschr. Chem. **1866**, 419. — Glutz, Ann. **154**, 40 (1869). — Nencki u. Lippert, Ber. **6**, 902 (1873). — Steiner, Ber. **15**, 1603 (1882). — Klason, J. pr. [2] **38**, 366 (1888).

lung mit Alkalien geht sie in **Dithiocyansäure**[1] $C_2N_2H_2S_2$ über, welch letztere auch direct bei der freiwilligen Zersetzung des Rhodanwasserstoffs neben Persulfocyansäure entsteht.

Pseudoschwefelcyan[2] wird ein gelber amorpher, in Wasser unlöslicher Körper genannt, der durch Oxydation von Rhodanwasserstoff mit Salpetersäure oder Chlor entsteht. Eine davon verschiedene Substanz, die als gelber Farbstoff (Kanarin[3]) verwendet werden kann, entsteht bei der Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salzsäure oberhalb 80°.

Von den Salzen des Rhodanwasserstoffs[4] werden mehrere industriell (vgl. S. 1038) verwerthet und sind daher zu billigen Preisen käuflich. Dass sich Rhodanmetalle leicht aus Cyanmetallen durch Fixirung von Schwefel bilden, ist schon oben erwähnt; auf einem solchen Process beruht die Bildung des Rhodanammoniums in den Reinigungsapparaten der Leuchtgasfabriken (vgl. S. 1036—1037) und die S. 1008 erwähnte Reaction zum Nachweis des Cyanwasserstoffs. Wichtig ist ferner die Bildung von Rhodanammonium durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf alkoholisches Ammoniak[5]:

$$CS_2 + 2NH_3 = CS\begin{cases} NH_2 \\ S\cdot NH_4 \end{cases},$$

$$CS\begin{cases} NH_2 \\ S\cdot NH_4 \end{cases} + 2NH_3 = CS:N\cdot NH_4 + (NH_4)_2S,$$

die zweckmässig zur Darstellung des Rhodanammoniums im Laboratorium benutzt werden kann; sie ist analog der S.1018—1019 zu besprechenden Bildung von Senfölen aus Schwefelkohlenstoff und primären Aminen. Durch Umsetzung der Rhodanmetalle mit Halogenalkylen erhält man Ester der Rhodanwasserstoffsäure, deren Alkylrest an Schwefel gebunden ist (vgl. S. 1017 Alkylrhodanide):

$$CSNK + C_2H_5J = KJ + C\begin{cases} S\cdot C_2H_5 \\ \equiv N \end{cases};$$

es ist daher höchst wahrscheinlich, dass auch in den Salzen das Metallatom am Schwefel haftet:

$$C\begin{cases} SMe^I \\ \equiv N \end{cases}.$$

Rhodankalium CSNK und Rhodanammonium $CSN(NH_4)$ sind farblose, sehr leicht lösliche Salze; bei ihrer Auflösung in Wasser tritt

---

[1] Fleischer, Ann. **179**, 204 (1875). — Klason, J. pr. [2] **38**, 366 (1888). — Parenti, Ber. **23**c, 337 (1890).

[2] Liebig, Pogg. **15**, 545 (1829). Ann. **10**, 4 (1834); **50**, 337 (1844). — Jamieson, Ann. **59**, 339 (1846). — Voelckel, Ann. **89**, 126 (1854). — Linnemann, Ann. **120**, 42 (1861). — Glutz, Ann. **154**, 48 (1869). — Lidow, Ber. **17**c, 252 (1884). — Goppelsroeder, ebenda, 522.

[3] Markownikoff, Ber. **17**c, 279 (1884).

[4] Vgl. Meitzendorff, Pogg. **56**, 63 (1842).

[5] Zeise, Ann. **47**, 36 (1843). — Millon, Jb. **1860**, 237. — Gélis, Jb. **1861**, 340. — Claus, Ann. **179**, 112 (1875). — J. Schulze, J. pr. [2] **27**, 518 (1883).

sehr starke Temperaturerniedrigung[1] ein; über die Zersetzung des Rhodanammoniums durch Erhitzen vgl. S. 1062 u. 1067. Auch die übrigen Rhodanmetalle sind meist in Wasser löslich. Kupferrhodanid $Cu(SCN)_2$ dagegen ist ein schwarzer, Kupferrhodanür $Cu_2(SCN)_2$ ein weisser Niederschlag; aus rhodanhaltigen Laugen kann daher zweckmässig die Rhodanwasserstoffsäure als Kupfersalz ausgefällt werden (vgl. S. 1038); das schwarze Kupferrhodanid geht in Berührung mit Wasser allmählich in weisses Kupferrhodanür über. Rhodanquecksilber $Hg(SCN)_2$ ist ein weisses, kaum lösliches Salz, das sich beim Erhitzen unter mächtigem Aufschwellen zersetzt, — eine Erscheinung, die zu der bekannten Spielerei der Pharaoschlangen benutzt wird. Rhodansilber AgSCN ist ein weisser käsiger Niederschlag, der in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist; auf seiner Bildung beruht die VOLHARD'sche Methode zur Silbertitrirung[2]. — Die intensive blutrothe Färbung, die beim Vermischen von Rhodankaliumlösung mit Eisenchloridlösung selbst noch bei ausserordentlich grosser Verdünnung eintritt, und die zum Nachweis des Eisenoxyds wie der Rhodanwasserstoffsäure benutzt wird, ist eine Folge der Bildung des Kaliumeisenrhodanids[3] $Fe(CNS)_3 \cdot 9KCNS + 4H_2O$, das in krystallisirtem Zustand dem Kaliumpermanganat ähnelt; durch wasserhaltigen Aether wird dieses Salz in seine beiden Componenten zerlegt, von denen das Eisenrhodanid in Aether löslich ist; daher lässt sich jene Färbung der wässrigen Lösung durch Schütteln mit Aether entziehen.

Cyansulfid[4] $(CN)_2S$ — das Thioanhydrid der Rhodanwasserstoffsäure — kann durch Einwirkung von Jodcyan auf Rhodansilber erhalten werden, bildet farblose Tafeln, sublimirt sehr leicht und löst sich in Wasser zu einer leicht zersetzlichen Lösung.

Ester der Thiocyansäure und Isothiocyansäure. Während die freie Rhodanwasserstoffsäure und ihre Salze — gleich der Blausäure und der Cyansäure — nur in je einer Form bekannt sind, existiren wieder zwei Reihen von Alkylderivaten, die den beiden Stammformen:

$$\underset{\text{Thiocyansäure}}{N{\equiv}C{-}SH} \qquad \text{und} \qquad \underset{\text{Isothiocyansäure}}{NH{=}C{=}S}$$

entsprechen. Man kann durch Ausführung von Spaltungsreactionen leicht beweisen, dass in den Gliedern der einen Reihe der Kohlenwasserstoffrest (R) an Schwefel, in den Gliedern der anderen an Stickstoff gebunden ist:

$$\text{I. } N{\equiv}C{-}S{\cdot}R \qquad \text{II. } R{\cdot}N{=}C{=}S.$$

Man bezeichnet die Verbindungen der Formel I als Rhodanide, indem man das Radical N:C·S— „Rhodan" nennt[5], oder als Thiocyanate; die Verbindungen der Formel II nennt man Isothiocyanate, Thiocarbimide

[1] CLOWES, Ztschr. Chem. **1866**, 190. — RÜDORFF, Ber. **2**, 69 (1869).
[2] Ann. **190**, 1 (1878). [3] KRÜSS u. MORAHT, Ber. **22**, 2061 (1889).
[4] LASSAIGNE, Ann. ch. [2] **39**, 197 (1828). — LINNEMANN, Ann. **120**, 36 (1861). — SCHNEIDER, J. pr. [2] **32**, 187 (1885).
[5] BERZELIUS, Berz. Jb. **23**, 157 (1844).

oder gewöhnlich Senföle, weil ein Glied dieser Gruppe zuerst aus dem Senfsamen erhalten wurde (vgl. S. 1020 Allylsenföl).

Alkylrhodanide entstehen durch Umsetzung von Rhodankalium mit ätherschwefelsauren Salzen oder mit Halogenalkylen:

$$CNSK + C_2H_5 \cdot J = CN \cdot S \cdot C_2H_5 + KJ,$$

ferner durch Einwirkung von Chlorcyan auf Mercaptide:

$$(C_2H_5 \cdot S)_2Pb + 2CNCl = 2C_2H_5 \cdot S \cdot CN + PbCl_2.$$

Es sind Flüssigkeiten, welche meist unzersetzt sieden (vgl. unten), in Wasser unlöslich sind und lauchartig, aber nicht stechend riechen.

Ihre Constitution ergiebt sich aus ihren Umsetzungen. Nascirender Wasserstoff spaltet aus ihnen Mercaptane ab neben Blausäure, die weiter zu Methylamin reducirt wird:

$$C_2H_5 \cdot S \cdot CN + 6H = C_2H_5 \cdot SH + CH_3 \cdot NH_2;$$

von Salpetersäure werden sie zu Alkylsulfosäuren oxydirt:

$$C_2H_5 \cdot S \cdot CN \longrightarrow C_2H_5 \cdot SO_3H.$$

Durch diese Reactionen entstehen also Umsetzungsprodukte, welche den Schwefel an den Alkylrest gebunden enthalten; mithin wird zweifellos auch in den Ausgangsprodukten der Alkylrest am Schwefelatom haften.

Sehr bemerkenswerth ist die Tendenz der Alkylrhodanide, sich bei höheren Temperaturen in die isomeren Senföle umzulagern. Methylrhodanid $CH_3 \cdot S \cdot CN$ z. B. wird durch mehrstündiges Erhitzen auf 180° bis 185° grösstentheils in Methylsenföl $CH_3 \cdot N{:}CS$ umgewandelt; Allylrhodanid[1] geht schon bei einmaligem Destilliren in Allylsenföl über und kann daher durch die obigen Reactionen nur gewonnen werden, wenn man Erwärmung vermeidet. Diese Erfahrungen zeigen, dass man nicht berechtigt ist, aus dem Uebergang der cyansauren Salze in Isocyansäureester (vgl. S. 1009, 1012) für die cyansauren Salze die Structurformel $CO{:}N \cdot Me^I$ abzuleiten; es wäre sehr wohl möglich, dass die normalen Cyansäureester die ursprünglichen Reactionsprodukte sind, sich aber noch viel leichter, als die Rhodanide, in Isoverbindungen umlagern.

Methylrhodanid[2] $CH_3 \cdot S \cdot CN$ siedet bei 133° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·088. — Aethylrhodanid[3] $C_2H_5 \cdot S \cdot CN$ siedet bei 141—142° und besitzt bei 0° das spec. Gew. 1·033.

Interessante Verhältnisse stellen sich ein, wenn man die Rhodangruppe in Säuren oder Ketone derart einführt, dass sie zur Carboxylgruppe bezw. Carbonylgruppe die

---

[1] Billeter, Ber. 8, 464 (1875). — Gerlich, Ann. **178**, 84 (1875).

[2] Cahours, Ann. **61**, 95 (1847). Compt. rend. **81**, 1163 (1875). — Pierre, Jb. **1851**, 51. — Riche, Ann. **92**, 357 (1854). — A. W. Hofmann, Ber. **13**, 1349 (1880); **18**, 2197 (1885). — James, J. pr. [2] **35**, 459 (1887).

[3] Löwig, Pogg. **67**, 101 (1846). — Cahours, Ann. **61**, 99 (1847). — Brüning, Ann. **104**, 198 (1857). — Kremer, J. pr. **73**, 365 (1858). — Schlagdenhauffen, Ann. ch. [3] **56**, 297 (1859). — Jeanjean, Ann. **125**, 249 (1862). — A. W. Hofmann, Ann. Suppl. **1**, 53 (1861). Ber. **1**, 177, 180, 182 (1869). — Dehn, Ann. Suppl. **4**, 105 (1865). — Buff, Ber. **1**, 206 (1869). — Glutz, Ann. **153**, 311 (1869). — V. Meyer, Ann. **171**, 47 (1874). — James, J. pr. [2] **30**, 316 (1884).

α-Stellung inne hat; die primären Reactionsprodukte gehen dann leicht in Derivate einer cyclischen Stammsubstanz — des Thiazols:

$$\begin{array}{ccc} CH & = & CH \\ | & & | \\ S & & N \\ & \diagdown \, \diagup\!\!\!\diagup & \\ & CH & \end{array}$$

— über. So erhält man aus Salzen bezw. Estern der Chloressigsäure durch Umsetzung mit Rhodankalium Salze bezw. Ester der Rhodanessigsäure[1] $CH_2(S \cdot CN) \cdot CO_2H$; kocht man nun aber die Ester dieser Säure mit starker Salzsäure, so entsteht die der Rhodanessigsäure isomere, sogenannte „Senfölessigsäure", welche die Constitution:

$$\begin{array}{ccc} CH_2 & - & CO \\ | & & | \\ S & & NH \\ & \diagdown \, \diagup & \\ & CO & \end{array}$$

besitzt. Durch Erwärmen von Chloressigsäure in wässriger Lösung mit Rhodanammonium wird die Rhodaninsäure:

$$\begin{array}{ccc} CH_2 & - & CO \\ | & & | \\ S & & NH \\ & \diagdown \, \diagup & \\ & CS & \end{array}$$

gebildet. — Durch Umsetzung von Chloraceton mit Rhodanbarium kann man Rhodanaceton[2] $CH_2(S \cdot CN) \cdot CO \cdot CH_3$ gewinnen, welches sich durch Digestion mit Alkalicarbonat theilweise in Methyloxythiazol:

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-CH_3 \\ | \\ S \quad\;\; N \\ \;\diagdown C \!\!\equiv \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} CH=C-CH_3 \\ | \qquad | \\ S \quad\;\; N \\ \;\diagdown C \!\!=\!\! \diagup -OH \end{array}$$

umlagert. Näheres über die so entstehenden Thiazolderivate vgl. Bd. II.

Alkylisothiocyanate (Alkylthiocarbimide) oder **Senföle** können, wie schon S. 238 angegeben ist, leicht aus den primären Aminen gewonnen werden; man erhält durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die gekühlte, ätherische Lösung[3] der Amine zunächst Salze der Alkyldithiocarbaminsäuren:

$$CS_2 + 2NH_2 \cdot C_2H_5 = CS\begin{cases} NH \cdot C_2H_5 \\ SH.NH_2 \cdot C_2H_5 \end{cases},$$

welche nun bei Behandlung mit Schwermetallsalzen — gewöhnlich wird Quecksilberchlorid angewendet — Schwefelwasserstoff abgeben und Senföle liefern[4]:

---

[1] Heintz, Ann. **136**, 223 (1865). — Claesson, Ber. **10**, 1346 (1877); **14**, 732 (1881). — Miolati, Ber. **26 c**, 324 (1893).

[2] Hellon u. Tscherniak, Ber. **16**, 349 (1883). — Hantzsch u. Weber, Ber. **20**, 3127 (1887). — Arapides, Ann. **249**, 18 (1888). — Tscherniak, Ber. **25**, 2607, 2621, 3648 (1892). — Hantzsch, ebenda, 3282.

[3] Vgl. Rudnew, Ber. **12**, 1023 (1879). — Hecht, Ber. **23**, 282 (1890).

[4] A. W. Hofmann, Ber. **1**, 170 (1868).

$$CS\begin{cases}NH\cdot C_2H_5\\SH.NH\cdot C_2H_5\end{cases} = CS{:}N\cdot C_2H_5 + H_2S + NH_2\cdot C_2H_5;$$

auch durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung können jene thiocarbaminsauren Salze in Senföle übergeführt werden[1].

Dass Senföle aus den isomeren Rhodanäthern durch Umlagerung entstehen können, ist schon S. 1017 erwähnt.

Aus den entsprechend constituirten Sauerstoffverbindungen — den Isocyansäureestern (S. 1012) — können sie endlich durch Erhitzen mit Schwefelphosphor erhalten werden[2].

Die Senföle sind farblose Flüssigkeiten, welche unzersetzt sieden, stechend riechen, auf der Hand Blasen ziehen und in Wasser unlöslich sind. Dass sie den Kohlenwasserstoffrest an Stickstoff gebunden enthalten, wird durch ihre Bildung aus Aminen, wie auch durch ihre Umwandlungen sicher gestellt.

Mit concentrirter Schwefelsäure mischen sie sich unter Wärmeentwickelung, worauf Spaltung in ein Amin und Kohlenoxysulfid eintritt:

$$C_2H_5\cdot N{:}CS + H_2O = C_2H_5\cdot NH_2 + COS;$$

beim Erhitzen mit Wasser oder wässrigen Säuren werden sie in Amin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zerlegt.

Durch Reduction mit nascirendem Wasserstoff werden primäre Amine neben Thioformaldehyd, der sich zu seiner trimolecularen Modification (vgl. S. 423) polymerisirt, gebildet:

$$C_2H_5\cdot N{:}CS + 4H = C_2H_5\cdot NH_2 + CH_2S.$$

Bemerkenswerth ist das Additionsvermögen der Senföle; namentlich mit Ammoniak und Aminen vereinigen sie sich äusserst leicht zu Substitutionsprodukten des Thioharnstoffs $CS(NH_2)_2$:

$$CS{:}N\cdot C_3H_5 + NH_3 = CS\begin{cases}NH\cdot C_3H_5\\NH_2\end{cases}$$

$$CS{:}N\cdot C_2H_5 + NH_2\cdot C_2H_5 = CS\begin{cases}NH\cdot C_2H_5\\NH\cdot C_2H_5\end{cases}.$$

Beim Erhitzen mit Alkoholen[3] fixiren sie Alkohol unter Bildung von Thiocarbaminsäureestern (Thiourethanen):

$$CS{:}N\cdot C_2H_5 + OH\cdot C_2H_5 = CS\begin{cases}NH\cdot C_2H_5\\O\cdot C_2H_5\end{cases}.$$

Eine Polymerisation der Senföle scheint durch Erhitzen mit Kaliumacetat möglich zu sein[4].

---

[1] A. W. Hofmann, Ber. **2**, 452 (1869). — Vgl. Rudneff, Ber. **11**, 987 (1878).
[2] Michael u. Palmer, Ber. **18c**, 72 (1885).
[3] A. W. Hofmann, Ber. **2**, 116 (1869).
[4] A. W. Hofmann, Ber. **25**, 876 (1892).

Die Tabelle Nr. 44 auf S. 1021 giebt eine Uebersicht über die physikalischen Eigenschaften der aliphatischen Senföle. Von den einzelnen Gliedern hervorzuheben ist das secundäre Butylsenföl $(C_2H_5)(CH_3)$: CH—N=CS, welches im Löffelkrautöl sich findet, und namentlich das Allylsenföl CH_2:CH·CH_2·N:CS, welches das zuerst bekannt gewordene, bestuntersuchte Glied der Reihe ist und der ganzen Gruppe den Namen gegeben hat. Man erhält das Allylsenföl, wenn man schwarzen Senfsamen mit Wasser anrührt und nach einiger Zeit destillirt; das Senföl ist in dem Samen nicht frei vorhanden, sondern in Form eines Glucosids — des myronsauren Kaliums; gleichzeitig findet sich im Senfsamen ein Ferment — Myrosin —, welches nach dem Einweichen mit Wasser die Spaltung jenes Glucosids in Allylsenföl, Zucker und Kaliumhydrosulfat:

$$C_{10}H_{18}NS_2O_{10}K = C_3H_5\cdot N{:}CS + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$$

bewirkt; auch aus einigen anderen Vegetabilien — z. B. Meerrettig — erhält man in analoger Weise Allylsenföl.

Cyanamid CN_2H_2. Ersetzt man in der Formel der normalen Cyansäure (S. 1009) die Hydroxylgruppe durch die Amidgruppe, so resultirt die Formel einer Verbindung, deren Molecül durch die Vereinigung der Cyangruppe mit der Amidgruppe zu Stande kommt:

C(OH)≡N — Cyansäure; C(NH_2)≡N — Cyanamid;

von der Isocyansäureformel gelangt man nach Austausch des Sauerstoffatoms gegen die Imidgruppe zu der Formel eines „Carbodiimids“:



Wir kennen nur eine Verbindung, die in derartigem Verhältniss zu der Cyansäure steht; alle ihre chemischen Beziehungen können in befriedigender Weise durch die Formel des Cyanamids erklärt werden.

Cyanamid wird am besten dargestellt[1] durch Entschwefelung einer wässrigen Lösung von Thioharnstoff mit frisch gefälltem, sorgfältig ausgewaschenem Quecksilberoxyd bei Gegenwart geringer Mengen von Rhodanammonium, welch' letzteres das Quecksilberoxyd in Form von Doppelrhodaniden auflöst und daher wirksamer macht:

$$CS(NH_2)_2 - H_2S = C(\equiv N)(NH_2).$$

[1] Baumann, Ber. **6**, 1376 (1873). — Volhard, J. pr. [2] **9**, 25 (1874). — Drechsel, J. pr. [2] **11**, 286 (1875); **21**, 78 (1880). — Prätorius-Seidler, J. pr. [2] **21**, 129 (1880). Traube, Ber. **18**, 461 (1885).

Tabelle Nr. 44.

Name des Senföls	Structur des mit dem Reste —N:CS verbundenen Radicals	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spec. Gewicht
Methylsenföl[1]	CH_3-	+ 34°	119°	—
Aethylsenföl[1,2,14]	$CH_3 \cdot CH_2-$	—	133°	1·019 (0°)
Propylsenföl[3]	$C_2H_5 \cdot CH_2-$	—	153°	0·991 (0°)
Isopropylsenföl[4]	$(CH_3)_2CH-$	—	137°	—
Allylsenföl[1,5—13,15—19,25]	$CH_2:CH \cdot CH_2-$	—	150°	1·028 (0°)
Norm. Butylsenföl[20]	$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2-$	—	167°	—
Isobutylsenföl[20,21]	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2-$	—	162°	0·964(14°)
Sec. Butylsenföl[20]	$(C_2H_5)(CH_3)CH-$	—	159·5°	0·944(12°)
Tert. Butylsenföl[22]	$(CH_3)_3C-$	+ 10·5°	142°	0·919(15°)
Tert. Amylsenföl[22]	$(CH_3)_2(C_2H_5)C-$	—	166°	—
Norm. prim. Hexylsenföl[23]	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2-$	—	212°	—
Norm. sec. Hexylsenföl[24]	$(C_4H_9)(CH_3)CH-$ (?)	—	199—200°	0·925
—	—	—	—	—
Norm. sec. Octylsenföl[4]	$(C_6H_{13})(CH_3)CH-$	—	232—233°	—
—	—	—	—	—
Norm. Septdecylsenföl[26]	$CH_3 \cdot (CH_2)_{16}-$	+ 32°	—	—

Citate zu der Tabelle Nr. 44: [1] A. W. Hofmann, Ber. **1**, 26, 169 (1868). — [2] Buff, ebenda, 206. — [3] Hecht, Ber. **23**, 283 (1890). — [4] Jahn, Ber. **8**, 804 (1875). Monatsh. **3**, 168, 173 (1882). — [5] Bussy, Ann. **34**, 223 (1840). — [6] Hubatka, Ann. **47**, 153 (1843). — [7] Wertheim, Ann. **52**, 52 (1844); **55**, 297 (1845) — [8] Pless, Ann. **58**, 36 (1846). — [9] Zinin, Ann. **95**, 128 (1855). — [10] Berthelot u. Luca, Ann. **97**, 126 (1856). — [11] Will u. Koerner, Ann. **125**, 257 (1862). — [12] Gerlich, Ann. **178**, **89** (1875). — [13] Oeser, Ann. **134**, 7 (1865). — [14] Rathke, Ann. **167**, 218 (1873). — [15] Volrath, Jb. **1871**, 408. — [16] Henry, Bull. **7**, 87 (1867). — [17] E. Schmidt, Ber. **10**, 187 (1877). — [18] R. Schiff, Ber. **14**, 2767 (1881). — [19] Kopp, Ann. **98**, 375 (1856). — [20] A. W. Hofmann, Ber. **2**, 102 (1864); **7**, 508 (1874). — [21] Reimer, Ber. **3**, 757 (1870). — [22] Rudneff, Ber. **11**, 988 (1878); **12**, 1023 (1879). — [23] Frentzel, Ber. **16**, 746 (1883). — [24] Uppenkamp, Ber. **8**, 55 (1875). — [25] Schlicht, Landwirthsch. Versuchs-Stationen **41**, 175 (1892). — [26] Turpin, Ber. **21**, 2490 (1888).

Es bildet sich auch in vielen anderen Processen, z. B. durch Einwirkung von Chlorcyan auf Ammoniak[1]:

$$CNCl + NH_3 = CN \cdot NH_2 + HCl,$$

beim Ueberleiten von Kohlensäure über erhitztes Natriumamid[2], beim Erhitzen von Harnstoff oder Ammoniumcarbonat mit metallischem Natrium[3]. — Es stellt eine farblose, zerfliessliche, krystallinische Masse dar, schmilzt bei 40°, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. — Seine

[1] Cloëz u. Cannizzaro, Ann. **78**, 229 (1851).

[2] Beilstein u. Geuther, Ann. **108**, 93 (1858). — Drechsel, J. pr. [2] **16**, 201 (1877).

[3] Fenton, Journ. Soc. **41**, 262 (1882). — Vgl. auch Emich, Monatsh. **10**, 321 (1889).

beiden Wasserstoffatome sind durch Metallatome vertretbar[1]: so erhält man beim Zusammenbringen von Cyanamidlösung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung einen gelben amorphen Niederschlag des in Wasser nicht, in Ammoniak wenig löslichen Silbercyanamids[2] CN_2Ag_2; da dieses Silbersalz durch Einwirkung von Jodäthyl in ein Diäthylcyanamid übergeht[3], dem zweifellos die Formel $CN\cdot N(C_2H_5)_2$ zukommt (vgl. S. 1023), so schreibt man ihm selbst in der Regel die analoge Structur

$$N{\equiv}C{-}NAg_2$$

zu, obgleich der Eintritt je eines Metallatoms in je eine Imidgruppe:

$$AgN{=}C{=}N\cdot Ag$$

wohl für wahrscheinlicher gehalten werden muss, als der Eintritt zweier Metallatome in eine Amidgruppe. — Mit Chlorwasserstoff[4] vereinigt sich Cyanamid in ätherischer Lösung zu der Verbindung $CN_2H_2.2HCl$.

Das Cyanamid ist, wie alle Cyanverbindungen, leicht zu Additionsreactionen bereit. Bei der Einwirkung von Säuren geht es durch Wasseraufnahme in Harnstoff über:

$$C\begin{matrix}\nearrow N\\ \searrow NH_2\end{matrix} + H_2O = CO\begin{matrix}\nearrow NH_2\\ \searrow NH_2\end{matrix};$$

mit Schwefelwasserstoff vereinigt es sich zu Thioharnstoff, mit Ammoniak (beim Erhitzen mit Salmiak) zu Guanidin (vgl. S. 1067). Beim Aufbewahren oder beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung — namentlich rasch bei Gegenwart von etwas Ammoniak — polymerisirt es sich[5] zu Cyanguanidin (Dicyandiamid, vgl. S. 1069):

$$2C\begin{matrix}\nearrow N\\ \searrow NH_2\end{matrix} = C\begin{matrix}\nearrow NH\cdot CN\\ = NH\\ \searrow NH_2\end{matrix}.$$

Die Monalkylderivate[6] des Cyanamids CN_2HR entstehen durch Einwirkung von Chlorcyan auf primäre Amine und durch Entschwefelung von monalkylirten Thioharnstoffen; sie gehen beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösungen in trimoleculare Modificationen — alkylirte Melamine, vgl. S. 1033—1034 — über. Welche der beiden möglichen Formeln:

$$C\begin{matrix}\nearrow N\\ \searrow NHR\end{matrix} \qquad C\begin{matrix}\nearrow NH\\ \searrow N\cdot R\end{matrix}$$

ihnen zukommt, ist zweifelhaft.

Dialkylirte Cyanamide[7] der allgemeinen Formel $CN\cdot NR_2$ entstehen durch

---

[1] Drechsel, J. pr. [2] **11**, 307 (1875).
[2] Mulder, Ber. **6**, 656 (1873).
[3] Fileti u. R. Schiff, Ber. **10**, 428 (1877).
[4] Mulder u. Smit, Ber. **7**, 1634 (1874). — Drechsel, J. pr. [2] **11**, 314 (1875).
[5] Beilstein u. Geuther, Ann. **123**, 241 (1862).
[6] Cloëz u. Cannizzaro, Ann. **90**, 95 (1854). — A. W. Hofmann, Ber. **3**. 265 (1870). — Baumann, Ber. **6**, 1372 (1873). — Claësson, Ber. **18c**, 499 (1885).
[7] Schiff u. Fileti, Ber. **10**, 427 (1877). — Berg, Bull. [3] **7**, 547 (1892). Compt. rend. **114**, 484 (1892); **116**, 327 (1893). — Chancel, Compt. rend. **116**, 329 (1893).

Einwirkung von Cyankalium auf die Halogenderivate der secundären Amine (vgl. S. 240), z. B.:

$$KCN + ClN(C_5H_{11})_2 = KCl + CN\cdot N(C_5H_{11})_2$$

und durch Einwirkung von nascirendem Bromcyan auf secundäre Amine. Derselben Gruppe gehört auch das Diäthylcyanamid an, welches aus Cyanamidsilber (S. 1022) durch Einwirkung von Jodäthyl entsteht, da es bei der Spaltung mit Säuren Diäthylamin liefert. — Von disubstituirten Carbodiimiden der allgemeinen Formel $C(:NR)_2$ ist in der Fettreihe bisher nur das Dipropylcarbodiimid[1] $C(:N\cdot C_3H_7)_2$ bekannt, welches durch Entschwefelung von symmetrischen Dipropylsulfoharnstoff $CS(NH\cdot C_3H_7)_2$ mittelst Quecksilberoxyd erhalten ist.

Bei der Schilderung der Cyansäuregruppe ist mehrfach darauf hingewiesen worden, dass es bisher nicht gelungen ist, gewisse Verbindungen in isomeren Formen darzustellen, deren Existenzmöglichkeit man auf Grund der Kenntniss von isomeren Derivaten vermuthen sollte. Wenn es wahrscheinlich zwei Reihen von Cyansäureestern:

$$C\begin{matrix}\equiv N\\ -O\cdot R\end{matrix} \qquad C\begin{matrix}=N\cdot R\\ =O\end{matrix},$$

wenn es mit Sicherheit zwei Reihen von Thiocyansäureestern:

$$C\begin{matrix}\equiv N\\ -S\cdot R\end{matrix} \qquad C\begin{matrix}=N\cdot R\\ =S\end{matrix},$$

zwei Reihen von Alkylcyaniden:

$$R-C\equiv N \qquad R=N=C\langle\,,$$

wenn es neben dialkylirten Cyanamiden auch dialkylirte Carbodiimide:

$$C\begin{matrix}\equiv N\\ -NR_2\end{matrix} \qquad C\begin{matrix}=N\cdot R\\ =N\cdot R\end{matrix}$$

giebt, so muss es höchst auffallend erscheinen, dass jedem Paar dieser isomeren Verbindungsreihen nur eine Stammform entspricht, dass die Wasserstoffverbindungen bisher nicht in entsprechender Zahl erhalten worden sind, wie die Alkylverbindungen.

Solche Erscheinungen treten in der Cyangruppe gerade besonders zahlreich auf; aber sie sind keineswegs auf diese Gruppe beschränkt, begegnen uns vielmehr auch in anderen Verbindungsklassen sehr häufig. So sei daran erinnert, dass wir Imidoäther und alkylirte Säureamide kennen:

$$R-C\begin{matrix}=NH\\ -O\cdot R^I\end{matrix} \qquad R-C\begin{matrix}-NH\cdot R^I\\ =O\end{matrix} \qquad R-C\begin{matrix}-NR_2^I\\ =O\end{matrix},$$

denen wir als Stammform lediglich die Säureamide gegenüber stellen können, dass sich vom Acetessigester Derivate zweierlei Art

$$CH_3\cdot\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{C}}=CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \qquad CH_3\cdot\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CHR\cdot CO_2\cdot C_2H_5$$

[1] Chancel, Compt. rend. 116, 329 (1893).

ableiten, während wir für die Sonderexistenz ihrer Stammformen — Oxycrotonsäureester und wahrer Acetessigester — nicht die geringsten Anzeichen besitzen.

Wo wir diese eigenthümliche Erscheinung antreffen, macht es in der Regel Schwierigkeiten, für die uns allein bekannte Stammverbindung eine bestimmte Constitutionsformel abzuleiten. Denn diese Substanz vereinigt meist die Charaktere der beiden Verbindungsreihen, die nach dem Ersatz des Wasserstoffatoms durch Radicale sich als neben einander bestehend erweisen; sie zeigt eine chemische Doppelnatur; man bleibt bei ihrem Studium stets schwankend zwischen zwei Formeln, welche in einander durch Verschiebung einer mehrfachen Bindung und durch den Platzwechsel eines Wasserstoffatoms verwandelt werden können:

$$C\begin{matrix}\nearrow N \\ \searrow OH\end{matrix} \dashrightarrow C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow O\end{matrix},$$

$$CH_3 \cdot C\begin{matrix}\nearrow N \cdot C_6H_5 \\ \searrow SH\end{matrix} \longrightarrow CH_3 \cdot C\begin{matrix}\nearrow NH \cdot C_6H_5 \\ \searrow S\end{matrix},$$

$$CH_3 \cdot C\begin{matrix}\nearrow CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \searrow OH\end{matrix} \dashrightarrow CH_3 \cdot C\begin{matrix}\nearrow CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \searrow O\end{matrix}$$

etc.;

ihre Bildungsweisen und ihre Umsetzungen deuten bald auf die eine, bald auf die andere Formel hin.

Zur Erklärung dieser Verhältnisse hat man die Hypothese aufgestellt, dass solche Wasserstoffverbindungen überhaupt nicht eine bestimmte Constitution besitzen, dass ihre Molecüle in einem Augenblicke die eine, im nächsten die andere Gruppirung annehmen, dann wieder in die erste zurückkehren und sich sonach dauernd in einem schwingungsartigen Umwandlungsprozess befinden, der durch die grosse Beweglichkeit der Wasserstoffatome ermöglicht wird[1]. Die gegenseitige Beziehung derartiger Structurformeln, welche demnach zwei entgegengesetzte Bewegungszustände eines und desselben Molecüls darstellen würden, wird durch den Ausdruck „**Tautomerie**" bezeichnet; Verbindungen, welche im Sinne zweier Formeln zu reagiren vermögen, werden häufig „tautomer" genannt.

Jene Hypothese ist indess wohl nur von Wenigen angenommen. Allgemeiner verbreitet ist die Ansicht, dass solchen doppeldeutigen Verbindungen wohl eine bestimmte Atomgruppirung entspricht, die aber bei gewissen Reactionen in die isomere Atomgruppirung übergeht. Man nimmt an, von den beiden isomeren Atomgruppirungen sei die eine an Stabilität der anderen derart überlegen, dass wir bei allen Bildungsprocessen immer nur die der stabilen Gruppirung entsprechende Substanz erhalten; unterwerfen wir nun diese Substanz wieder Umwandlungs-

[1] Butlerow, Ann. **189**, 77 (1877). — C. Laar, Ber. **18**, 648 (1885); **19**, 730 (1886).

reactionen, so kann sie zwar einerseits im Sinne der ihr wirklich zukommenden Constitutionsformel reagiren; andererseits ist es aber auch möglich, dass diejenige Atomgruppirung, welche für die chemisch unthätige Substanz die labilere ist, im Augenblick der Reaction unter den veränderten Bedingungen die stabilere wird, und dass daher die Reaction im Sinne der labilen Form oder **„Pseudoform"**[1] verläuft.

In jedem Fall muss die Erscheinung als Folge einer Veränderlichkeit in der Bindungsweise einzelner Atome aufgefasst werden. Man drückt dies durch die Bezeichnung: **„Desmotropie"**[2] aus (abgeleitet von *δεσμός* = Band, Bindung und *τρέπειν* = verändern) und nennt Atomgruppirungen, die durch einen Bindungswechsel leicht in einander übergehen, „desmotrop".

Betrachtet man unsere Structurformeln als Umsetzungsformeln, so braucht man sich mit einer Auswahl zwischen den beiden desmotropen Formeln doppeldeutiger Verbindung nicht zu befassen; man kann sie beide als gleichberechtigt neben einander gebrauchen[3] und hat nur für die einzelnen Umsetzungen festzustellen, unter welchen Verhältnissen die eine oder die andere Form den Verlauf der Reaction bestimmt[4].

Die wahre Constitution der desmotrop reagirenden Verbindungen — d. h. die Atomgruppirung, welche der uns bekannten, durch bestimmte physikalische Eigenschaften charakterisirten Substanz im Zustand der chemischen Unthätigkeit zukommt, — kann aus ihrem chemischen Verhalten kaum erschlossen werden[4,5]. Das Studium ihrer physikalischen Eigenschaften könnte uns sicherere Aufschlüsse geben; allein nur in wenigen Fällen kann man bisher die Beeinflussung der physikalischen Constanten durch die in Betracht kommenden Constitutionsverschiedenheiten mit genügender Bestimmtheit beurtheilen, um die physikalische Methode mit Erfolg auf Probleme dieser Art anwenden zu können.

Knallsäure.

Im Anschluss an die Cyansäuregruppe muss eine Säure besprochen werden, deren Constitution trotz vielfacher Bearbeitung noch nicht klargelegt ist, — die **Knallsäure.** Mit der Cyansäure kann diese merkwürdige Verbindung, welche in freiem Zustand ihrer Unbeständigkeit wegen nicht isolirt[6], wohl aber in Form von Salzen bekannt ist, einerseits durch ihre empirische Zusammensetzung — ihre Salze sind den Cyanaten procentisch

[1] v. Baeyer, Ber. **16**, 2189 (1883).

[2] P. Jacobson, Ber. **20**, 1732 Anm. (1887); **21**, 2628 Anm. (1888). — Michael (J. pr. [2] **45**, 581 Anm.; **46**, 207 [1892]) schlägt neuerdings die Bezeichnung „Merotropie" vor.

[3] Rathke, Ber. **18**, 3110 (1885); **20**, 1057 (1887). — Bamberger, Ber. **20**, 1868 (1890).

[4] Vgl. Michael, J. pr. [2] **42**, 19 (1890).

[5] Vgl. Goldschmidt u. Meissler, Ber. **23**, 258 (1890).

[6] Vgl. Scholvien, J. pr. [2] **32**, 461 (1885).

gleich zusammengesetzt — in Beziehung gebracht werden; andererseits deuten ihre Umsetzungen darauf hin, dass sie auch durch ihre Constitution der Cyansäuregruppe nahe steht.

Im Jahre 1800 wurde das Quecksilbersalz dieser Säure — das Knallquecksilber — von Howard entdeckt; 1823 stellte Liebig[1] fest, dass das entsprechende Silbersalz — das Knallsilber — die gleichen Analysenzahlen, wie das cyansaure Silber, liefert, — ein für jene Zeit höchst überraschender Befund, der zunächst manchen Zweifeln begegnete. Es war dies die erste Thatsache, welche erkennen liess, dass Körper von durchaus verschiedenen Eigenschaften procentisch ebenso zusammengesetzt sein können; bald reihten sich ähnliche Thatsachen an, und das Wort „Isomerie" (vgl. Traubensäure S. 807) wurde von Berzelius als Ausdruck dieser Erscheinung, welche mit zwingender Nothwendigkeit die Aufstellung von Theorien über die Atomlagerung innerhalb der Molecüle forderte, eingeführt.

Heute fasst man die Knallsäure nicht als ein Isomeres der Cyansäure auf, sondern als Polymeres; man giebt der hypothetischen freien Säure die Molecularformel $C_2H_2N_2O_2 (= 2HCNO)$ und formulirt demgemäss ihre Salze: $C_2HgN_2O_2$, $C_2Ag_2N_2O_2$ etc. Diese Auffassung wird durch manche Reactionen der knallsauren Salze und durch ihre Entstehung aus Aethylalkohol — einer Verbindung des Zweikohlenstoffcomplexes — nahe gelegt, gründet sich indess keineswegs auf physikalische Moleculargewichtsbestimmungen; die Darstellung von Estern der Knallsäure, welche eine Anwendung der physikalischen Methoden zur Ermittelung des Moleculargewichts zulassen könnten, ist nicht gelungen; die Molecularformel der Knallsäure kann daher auch noch nicht als sicher feststehend betrachtet werden.

Knallquecksilber[2] $C_2HgN_2O_2$ wird gewonnen, indem man eine Lösung von Quecksilber in überschüssiger Salpetersäure zu Alkohol hinzufügt; man führt die Operation im Freien oder am offenen Fenster aus und sorgt dafür, dass keine Gasflammen in der Nähe brennen, mit denen die reichlich sich entwickelnden Dämpfe in Berührung kommen könnten; im Laufe der stürmisch sich abspielenden Reaction, die durch Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln indess gefahrlos gemacht werden kann, und während des Erkaltens setzt sich das Knallquecksilber allmählich in

[1] Liebig, Ann. ch. [2] **24**, 294 (1823). — Liebig u. Gay-Lussac, ebenda **25**. 285 (1824).

[2] Liebig, Ann. **95**, 284 (1855). — Schischkow, Ann. **97**, 53 (1855). — Kekulé, Ann. **101**, 200 (1856). — Schischkow, Ann. Suppl. **1**, 104 (1861). — Steiner, Ber. **8**, 518, 1177 (1875); **9**, 779 (1876); **16**, 1483, 2419 (1883). — Carstanjen u. Ehrenberg, J. pr. [2] **25**, 232 (1882). — Ehrenberg, J. pr. [2] **30**, 38 (1884). — Divers u. Kawakita, Journ. Soc. **45**, 13 (1883); **47**, 69 (1884). — Armstrong, Journ. Soc. **45**, 25 (1883); **47**, 77 (1884). — Beckmann, Ber. **19**, 993 (1886). — Lobry de Bruyn, ebenda, 1370. — Holleman, Rec. trav. chim. **10**, 65 (1891). — Scholl, Ber. **23**, 3505 (1890); **24**, 581 (1891).

weissen Kryställchen ab. Aus Wasser krystallisirt, besitzt es die Zusammensetzung $C_2HgN_2O_2 + {}^1/_2H_2O$; in kaltem Wasser ist es sehr wenig, in heissem leichter löslich. Trockenes Knallquecksilber explodirt durch Stoss und Schlag, auch beim Erhitzen mit grösster Heftigkeit. Das Knallquecksilber erleidet als Sprengmittel — wenn auch in kleineren Mengen — eine ausgedehnte Anwendung; man benutzt es als Explosionserreger für grössere Mengen anderer Sprengstoffe (vgl. Dynamit S. 600); eine Mischung von Knallquecksilber mit Salpeter oder anderen Zusätzen dient zur Füllung der Zündhütchen.

Die nahen Beziehungen der Knallsäure zu der Cyansäure erhellen daraus, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Knallquecksilber Rhodanammonium gebildet wird, bei der Einwirkung von Acetylchlorid als Hauptprodukt Acetylisocyanat (vgl. S. 1013) entsteht.

Für die Beurtheilung der Frage, in welcher Form die Knallsäure den Stickstoff gebunden enthält, ist die Thatsache besonders wichtig, dass bei der Zersetzung des Knallquecksilbers durch wässrige Salzsäure der Stickstoff quantitativ als Hydroxylamin austritt, während andererseits als kohlenstoffhaltiges Spaltungsprodukt Ameisensäure gebildet wird. Man wird durch diese Zersetzung zu der Annahme geführt, die Knallsäure stehe in naher Beziehung zu der Gruppe der Oxime.

Andererseits weiss man aber auch, dass viele Nitroverbindungen der Fettreihe ihren Stickstoff als Hydroxylamin abspalten können (vgl. S. 256 bis 257), und einige Umsetzungen des Knallquecksilbers legen wiederum die Annahme nahe, man habe es mit einem Nitroderivat zu thun. Bei der Einwirkung von Chlor auf Knallquecksilber in Gegenwart von Wasser entsteht nämlich Chlorpikrin (S. 624) neben anderen Substanzen; bei der Einwirkung von Brom auf trockenes Knallquecksilber wird eine bei 50° schmelzende, mit Wasserdampf leicht flüchtige Substanz erhalten, welche Dibromnitroacetonitril $CBr_2(NO_2)\cdot CN$ zu sein scheint.

Es waren die letzterwähnten Reactionen, welche früher zur Auffassung der Knallsäure als Nitroacetonitril:

$$\begin{array}{l} C{\equiv}N \\ | \\ CH_2{-}NO_2 \end{array} \quad \text{(Kekulé)}$$

führten. Gegenwärtig bevorzugt man Formeln, wie

$$\begin{array}{l} C{=}N\cdot OH \\ \| \\ C{=}N\cdot OH \end{array} \quad \text{(Steiner)} \qquad OH{-}N{<}\begin{array}{c} {>}C{<} \\ {>}C{<} \end{array}{>}N{-}OH \quad \text{(Scholl)},$$

welche die Knallsäure als dimoleculare Modification des dem Kohlenoxyd entsprechenden Oxims:

$$>C{=}N\cdot OH$$

erscheinen lassen. Es ist leicht ersichtlich, dass dieses denkbar einfachste Oxim entsprechend der Knallsäure als Spaltungsprodukte Ameisensäure und Hydroxylamin geben muss:

$$>C=N\cdot OH + 2H_2O = \begin{matrix}H\\OH\end{matrix}>C=O + H_2N\cdot OH,$$

sowie dass es durch einen Bindungswechsel leicht die Atomgruppirung der Cyansäure annehmen kann; auch der Uebergang in Nitroverbindungen lässt sich, wenn man von der dimolecularen Formel ausgeht, durch Verschiebung der Wasserstoffatome verstehen:

$$\begin{matrix}C=N\cdot OH\\ \|\\ C=N\cdot OH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH=N\cdot O\\ | \quad\quad |\\ CH=N\cdot O\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2-N-O\\ | \quad \diagdown \; |\\ C\equiv N \quad O\end{matrix} \text{ (Holleman).}$$

Andere Salze der Knallsäure[1] (Fulminate). Knallnatrium $C_2Na_2N_2O_2 + 2H_2O$ wird durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Knallquecksilber bei Gegenwart von Wasser erhalten. — Knallsilber $C_2Ag_2N_2O_2$ kann auf ähnliche Weise wie Knallquecksilber (S. 1026) gewonnen werden und ist noch erheblich explosiver als letzteres; es wird nur zu Spielereien, wie Knallerbsen, verwendet.

Fulminursäure[2] $C_3H_3N_3O_3$ ist eine einbasische, der Cyanursäure isomere Säure genannt, welche durch Umwandlung der Knallsäure in verschiedenen Reactionen entsteht. So wird sie beim Kochen von Knallquecksilber mit Chloralkalien erhalten. Die freie Säure krystallisiert aus Alkohol in kleinen Prismen und verpufft bei 145°. Ihre Ueberführbarkeit in Nitro-Derivate des Acetonitrils vgl. S. 826. Ihre Constitution entspricht vielleicht der Formel $CH_2(NO_2) - C(:NH) - N:CO$.

Tricyanverbindungen.

Fast alle Cyanverbindungen können auch in trimolecularen Modificationen auftreten, die in der Regel aus den entsprechenden einfachen Cyanverbindungen direct durch Polymerisationsprocesse gewonnen und zuweilen durch Erhitzen wieder in die einfachen Cyanverbindungen gespalten — „depolymerisirt" — werden können. Die Erscheinungen auf dem Gebiete der „Tricyanverbindungen" oder „Cyanurverbindungen" lassen sich in übersichtlicher Weise deuten, wenn man in den Molecülen dieser Verbindungen den sechsgliedrigen „Tricyanring" („Cyanurring" oder „Prussianring"):

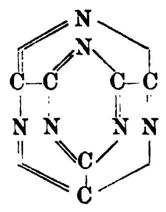
$$\begin{matrix} & N & \\ -C & & C- \\ | & & \| \\ N & & N \\ & C & \\ & | & \end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad \begin{matrix} & | & \\ & N & \\ >C & & C< \\ | & & | \\ -N & & N- \\ & C & \\ & \wedge & \end{matrix}$$

[1] Liebig, Berz. Jb. **4**, 111 (1824). — Gay-Lussac u. Liebig, Ann. ch. [2] **25**, 285 (1824). — Davy, Berz. Jb. **12**, 120 (1833). — Fehling, Ann. **127**, 130 (1838). — Gladstone, Ann. **66**, 1 (1848). — Divers u. Kawakita, Journ. Soc. **45**, 27, 75 (1884); **47**, 69 (1885). — Calmels, Compt. rend. **99**, 794 (1884). — Scholvien, J. pr. [2] **30**, 90 (1884). — Ehrenberg, J. pr. [2] **32**, 230 (1885). — Warren, Jb. **1888**, 718. Ber. **24c**, 768 (1891).

[2] Schischkow, Ann. **97**, 53 (1855); **101**, 213 (1856). — Liebig, Ann. **95**, 282 (1855). — Steiner, Ber. **5**, 381 (1872); **9**, 781 (1876). — Ehrenberg, J. pr. [2] **30**, 64 (1884); **32**, 97, 111 (1885). — Seidel, Ber. **25**, 431, 2756 (1892).

annimmt. Diese Auffassungsweise ist daher auch allgemein angenommen, obgleich ihr eigentlich bisher niemals eine strenge experimentelle Begründung zu Theil geworden ist.

Das Paracyan (S. 999), dessen Moleculargrösse indess noch unbekannt ist, spricht MULDER[1] als eine aus zwei Tricyanringen bestehende Verbindung:



an.

Die Wasserstoffverbindung des Tricyanrings ist nicht bekannt; das Polymerisationsprodukt der Blausäure besitzt wahrscheinlich, wie S. 1008 erwähnt, eine andere Constitution.

Die Entstehung von **Alkylverbindungen des Tricyanrings** könnte man bei der Polymerisation der Nitrile erwarten; allein es ist schon S. 300 angegeben worden, dass im Allgemeinen durch Zusammenlagerung dreier Nitrilmoleciüle der Pyrimidinring und nicht der Tricyanring zu Stande kommt. In einzelnen Fällen — vermuthlich stets dann, wenn an dem der Cyangruppe benachbarten Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom haftet, — führt der Polymerisationsprocess indess zu eigentlichen Tricyanverbindungen. So ist dem Polymerisationsprodukt des α_2-Dichlorpropionitrils $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CN$ die Formel:

```
                     N
                   //  \
CH3·CCl2—C          C—CCl2·CH3
          |          ||
          N          N
            \\     /
               C
               |
           CCl2·CH3
```

beizulegen; durch Reduction mit Zink und Essigsäure erhält man daraus das Cyanurtriäthyl[2]:

```
                   N
                 //  \
CH3·CH2—C          C—CH2·CH3
         |          ||
         N          N
           \\     /
              C
              |
           CH2·CH3
```

— eine farblose Verbindung von eigenthümlichem Geruch, welche bei 29° schmilzt, bei 193—195° siedet und durch Erhitzen mit Salzsäure

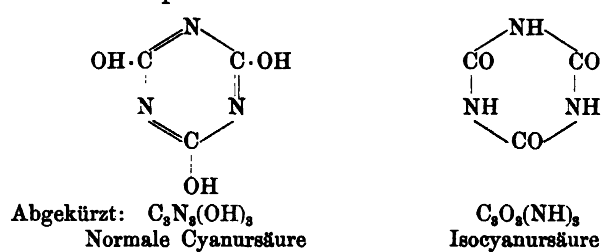
[1] Rec. trav. chim. **6**, 199 (1887).

[2] OTTO u. VOIGT, J. pr. [2] **36**, 78 (1887). — OTTO u. TROEGER, Ber. **23**, 766 (1890).

in Ammoniak und Propionsäure zerlegt wird. Vgl. ferner **Kyaphenin** in Band II.

Ganz allgemein findet man die Fähigkeit zur Bildung entsprechender Cyanurverbindungen bei den Gliedern der Cyansäuregruppe.

Für die **Cyanursäure**[1] $C_3N_3O_3H_3$ selbst stehen, wie für die Cyansäure, zwei desmotrope Formeln:



Abgekürzt: $C_3N_3(OH)_3$ Normale Cyanursäure — $C_3O_3(NH)_3$ Isocyanursäure

zur Wahl. Dass Cyanursäure aus Cyansäure durch Polymerisation entsteht, ist schon S. 1010 erwähnt. Häufig bildet sie sich aus Harnstoff oder Abkömmlingen desselben — z. B. Harnsäure — beim Erhitzen; beim Erhitzen geht Harnstoff nämlich theilweise in Biuret über:

$$2CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} = CO\begin{cases}NH_2\\NH-CO\cdot NH_2\end{cases} - NH_3,$$

andererseits kann er in Cyansäure und Ammoniak zerfallen:

$$CO(NH_2)_2 = CONH + NH_3;$$

durch Vereinigung von Biuret mit Cyansäure in der Hitze kann nun Cyanursäure dargestellt werden:

$$\begin{matrix} & NH_2 \\ CO & \\ | & \\ NH & NH_2 \\ & CO \end{matrix} + CONH = \begin{matrix} & NH_2 & \\ CO & & CO\cdot NH_2 \\ | & & | \\ NH & & NH \\ & CO & \end{matrix} = \begin{matrix} & NH & \\ CO & & CO \\ | & & | \\ NH & & NH \\ & CO & \end{matrix} + NH_3;$$

vermuthlich erklärt sich die Bildung der Cyanursäure aus Harnstoff durch Aufeinanderfolge derartiger Reactionen. Zur Darstellung der Cyanursäure eignet sich am meisten ihre Bildung durch Erhitzen von Cyanurbromid mit Wasser auf 120—130°. Sie krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser in farblosen Prismen und löst sich in etwa

---

[1] Serullas, Pogg. **14**, 450 (1828). Berz. Jb. **9**, 86 (1830). — Wöhler, Berz. Jb. **10**, 82 (1831). Ann. **62**, 241 (1847). — Liebig u. Wöhler, Berz. Jb. **11**, 79, 166 (1832). — Liebig, Ann. **26**, 121 (1838). — de Vry, Ann. **61**, 249 (1847). — Wiedemann, Ann. **68**, 324 (1847). — Gössmann, Ann. **99**, 375 (1856). — Weltzien, Ann. **132**, 222 (1864). — A. W. Hofmann, Ber. **3**, 769 (1870); **19**, 2092 (1886). — Merz u. Weith, Ber. **16**, 2894 (1883). — Ponomarew, Ber. **18**, 3268 (1885). — Senier, Ber. **19**, 1646, 2022 (1886). — Klason, J. pr. [2] **33**, 123 (1886). — Claus u. Putensen, J. pr. [2] **38**, 208 (1888). — Gattermann u. Rossolymo, Ber. **23**, 1192 (1890). — Bamberger, ebenda, 1861.

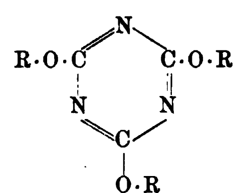
40 Th. kaltem Wasser. Die wasserfreie Säure liefert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, monomoleculare Cyansäure (S. 1009—1010). Charakteristisch ist ihr in heisser concentrirter Natronlauge schwer lösliches, sich in feinen Nadeln abscheidendes Natriumsalz $C_3N_3O_3Na_3$. Bei der Einwirkung von Jodalkylen auf cyanursaures Silber entstehen als Hauptprodukte Isocyanursäureester, daneben scheinen aber auch normale Cyanursäureester gebildet zu werden.

Cyanurhalogenide[1] entstehen aus den einfachen Cyanhalogenen (Chlorcyan und Bromcyan) durch Polymerisation, z. B. beim Erhitzen in ätherischer Lösung oder beim Stehenlassen in Gegenwart geringer Mengen von Halogenen oder Halogenwasserstoffsäuren. Cyanurchlorid ist auch aus Cyanursäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhalten worden. Durch Erhitzen mit Wasser liefern die Cyanurhalogenide Cyanursäure.

Cyanurchlorid $C_3N_3Cl_3$ wird am besten durch Einleiten von Chlor und Blausäure in Chloroform, das vorher mit Chlor gesättigt wurde, gewonnen; es bildet farblose monokline Krystalle, riecht stechend, schmilzt bei 145° und siedet bei 190°. — Cyanurbromid $C_3N_3Br_3$ wird zweckmässig durch 5—6 stündiges Erhitzen von 1 Th. rothem Blutlaugensalz mit 6 Th. Brom auf ca. 220° gewonnen; es stellt ein amorphes, weisses Pulver dar und schmilzt über 300°. — Cyanurjodid $C_3N_3J_3$ ist durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Cyanurchlorid erhalten und zerfällt beim Erhitzen zwischen 200° und 300° in Jod und Paracyan (S. 999, 1029).

Den beiden desmotropen Formeln der Cyanursäure entsprechen zwei Reihen von Estern.

Normale Cyanursäureester[2]:



entstehen durch Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumalkoholate, wahrscheinlich infolge von Polymerisation der primär gebildeten monomolecularen Cyansäureester (vgl. S. 1012). Viel glatter erhält man sie durch Wechselwirkung zwischen Cyanurchlorid oder Cyanurbromid und Natriumalkoholaten. Ihre Constitution ergiebt sich aus ihrer Spaltung in Cyanur-

---

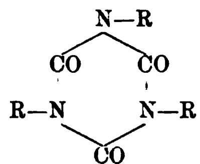
[1] SERULLAS, Berz. Jb. **9**, 84 (1830). Pogg. **14**. 443 (1828). — LIEBIG, Ann. **10**, 38 (1834). — BINEAU, Berz. Jb. **19**, 195 (1840). — BEILSTEIN, Ann. **116**, 357 (1860). — GAUTIER, Ann. **141**, 124 (1867). — EGHIS, Ber. **2**, 159 (1869). — MERZ u. WEITH, Ber. **16**, 2894 (1883). — PONOMAREW, Ber. **18**, 3261 (1885). — CLAËSSON, Ber. **18c**, 497 (1885). — SENIER, Ber. **19**, 310 (1886). — FRIES, ebenda, 2055. — FOCK, ebenda, 2063.

[2] A. W. HOFMANN u. OLSHAUSEN, Ber. **3**, 269 (1870). — PONOMAREW, Ber. **15**, 513 (1882); **18**, 3263 (1883). — MULDER, Rec. trav. chim. **1**, 191 (1882); **2**, 133 (1883); **4**, 91, 147 (1885). — A. W. HOFMANN, Ber. **19**, 2061 (1886). — KLASON, J. pr. [2] **33**, 130 (1886).

säure und Alkohole bei der Verseifung mit Alkalien. Durch längeres Sieden unter Rückfluss werden sie in die isomeren Isocyanursäureester (vgl. unten) umgelagert.

Trimethylcyanurat $C_3N_3(O\cdot CH_3)_3$ schmilzt bei 135° und siedet unter theilweisem Uebergang in Trimethyl-isocyanurat bei 265°. — Triäthylcyanurat $C_3N_3(O\cdot C_2H_5)_3$ schmilzt bei 29—30° und siedet bei 275°.

Isocyanursäureester[1]:



entstehen, wie eben bemerkt wurde, durch Umlagerung aus den *normalen* Cyanuraten; sie werden ferner aus cyanursauren Salzen durch Einführung von Alkylresten — bei der Destillation der Alkalisalze mit alkylschwefelsauren Alkalien oder bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Silbercyanurat — erhalten. Beim Kochen mit Alkalien werden sie in primäre Amine und Kohlensäure gespalten; hieraus ergiebt sich ihre Constitution.

Trimethyl-isocyanurat $C_3O_3(N\cdot CH_3)_3$ schmilzt bei 175—176° und siedet bei 274°. — Triäthyl-isocyanurat $C_3O_3(N\cdot C_2H_5)_3$ schmilzt bei 95° und siedet bei 276°.

Sulfocyanursäure[2] $C_3N_3S_3H_3$ entsteht aus Cyanurchlorid durch Eintragen in eine concentrirte wässrige Lösung von Kaliumsulfhydrat. Sie bildet kleine gelbliche Prismen, ist selbst in siedendem Wasser kaum löslich. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Röthung. — Die **normalen Sulfocyanursäureester**[3] $C_3N_3(S\cdot R)_3$ entstehen aus den Alkylrhodaniden durch Polymerisation beim Erhitzen in Gegenwart einiger Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure, ferner durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit Natriummercaptiden und durch Einwirkung von Jodalkylen auf sulfocyanursaures Natrium; beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure werden sie in Mercaptane und Cyanursäure gespalten. — Die isomeren **Sulfoisocyanursäureester**[4] $C_3S_3(N\cdot R)_3$ scheinen aus den Senfölen durch Polymerisation beim Erhitzen mit Kaliumacetat zu entstehen.

Melamin[5] $C_3H_6N_6$ ist die dem Cyanamid entsprechende Cyanurverbindung — das Cyanuramid, für welches die beiden desmotropen Formeln:

---

[1] Wurtz, Ann. ch. [3] **42**, 57, 61 (1854). — Habich u. Limpricht, Ann. **109**, 101 (1859). — Gal, Ann. **137**, 128 (1866). — A. W. Hofmann, Jb. **1861**, 516. Ber. **18**, 2796, 2800 (1885); **19**, 2087 (1886). — A. W. Hofmann u. Olshausen, Ber. **3**, 272 (1870). — Ponomarew, Ber. **18**, 3266, 3270 (1885). — Krapivin u. Zelinsky, Ber. **22c**, 251 (1889).

[2] A. W. Hofmann, Ber. **18**, 2198 (1885). — Klason, J. pr. [2] **33**, 116 (1886).

[3] A. W. Hofmann, Ber. **13**, 1351 (1880); **18**, 2196 (1885). — Klason, J. pr. [2] **33**, 119 (1886).

[4] A. W. Hofmann, Ber. **25**, 876 (1892).

[5] Liebig, Ann. **10**, 18 (1834); **26**, 186 (1838). — Knapp, Ann. **21**, 256 (1837). — Volhard, J. pr. [2] **9**, 29 (1874). — Claus, Ber. **9**, 1914 (1876). Ann. **179**, 120

```
          N                              NH
NH2—C        C—NH2              NH=C        C=NH
    |        ||                     |        |
    N        N                      NH       NH
         C                               C
         |                               ||
        NH2                              NH
```

Abgekürzt: $C_3N_3(NH_2)_3$ — Normales Melamin; $C_3N_3H_3(NH)_3$ — Isomelamin

aufgestellt werden können. Es entsteht in Form seines rhodanwasserstoffsauren Salzes beim Erhitzen von Rhodanammonium; ferner wird es aus den normalen Estern der Cyanursäure und Sulfocyanursäure durch Einwirkung von Ammoniak gebildet; am bequemsten erhält man es durch Digestion von Cyanurchlorid mit Ammoniak. Es bildet kleine, glänzende Krystalle, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich und ist eine kräftige einsäurige Base.

Alkylderivate des Melamins[1]. Von den beiden desmotropen Formeln des Melamins kann man für symmetrische Trialkylderivate, deren Alkylrest an die nicht zum Cyanurring gehörigen Stickstoffatome gebunden ist, die beiden Formeln:

```
I.            N                         II.           NH
CH3·NH—C          C—NH·CH3              CH3·N=C          C=N·CH3
       |          ||           und             |          |
       N          N                            NH         NH
             C                                      C
             |                                      ||
           NH·CH3                                  N·CH3
```

ableiten. Die diesen Formeln entsprechenden Verbindungen könnten durch Bindungsverschiebung und den Platzwechsel der beweglichen Wasserstoffatome in einander übergehen, ständen mithin zu einander im Verhältniss wie Cyanursäure und Isocyanursäure und werden der Analogie zufolge wohl kaum gesondert existenzfähig sein (vgl. S. 1023—1025). Von der Formel des Isomelamins kann man nun ausserdem symmetrische Trialkylderivate ableiten, deren Alkylrest an den innerhalb des Cyanurrings selbst befindlichen Stickstoffatomen haftet:

```
III.          N(CH3)
       NH=C          C=NH
          |          |
     (CH3)N          N(CH3).
               C
               ||
               NH
```

(1875). — Jäger, Ber. **9**, 1554 (1876). — Drechsel, J. pr. [2] **11**, 303 (1875); **13**, 331 (1876). — Nencki, J. pr. [2] **17**, 235 (1878). — A. W. Hofmann, Ber. **18**, 2758, 2765 (1885). — Ponomarew, ebenda, 3267. — Klason, J. pr. [2] **33**, 285, 290 (1886). — Smolka u. Friedreich, Monatsh. **10**, 90 (1889).

[1] A. W. Hofmann, Ber. **2**, 603 (1869); **3**, 264 (1870); **18**, 2755, 2781 (1885). — Baumann, Ber. **6**, 1373 (1873). — Klason, Ber. **18c**, 498 (1885). J. pr. [2] **33**, 290 (1886).

In der That kennt man zwei Reihen von symmetrisch trialkylirten Melaminen. Die Glieder der einen Reihe entstehen durch Einwirkung von primären Aminen auf Sulfocyanursäureester oder auf Cyanurchlorid und werden durch Erhitzen mit Salzsäure in Amine und Cyanursäure gespalten; diese Verbindungen entsprechen daher höchstwahrscheinlich den desmotropen Formeln I und II und können zweckmässig als „Exo-Trialkyl-Melamine" bezeichnet werden[1]. Die Glieder der anderen Reihe entstehen durch Polymerisation von Alkylcyanamiden (vgl. S. 1022) und werden durch Salzsäure in Ammoniak und Isocyanursäureester gespalten; dies Verhalten ist leicht verständlich, wenn man sie entsprechend der Formel III als „Eso-Trialkyl-Isomelamine" auffasst.

Mit dem Melamin isomer und in gewissem Sinne ähnlich constituirt wäre die Stammsubstanz der Triazoessigsäure (S. 843—844) — das **Triazotrimethylen**:

```
      CH2
    /     \
   N       N
   |       ||
   N       N  .
   |       |
   CH2     CH2
     \     /
      N═N
```

Man erhält in der That aus Triazoessigsäure bei längerem Erhitzen auf 100° durch Kohlensäureabspaltung eine Verbindung[2] von der Molecularformel $C_3N_6H_6$ (Schmelzpunkt 78°); die Eigenschaften dieser Verbindung würden indess besser mit der desmotropen Formel eines **Trimethintriazimids**:

```
      CH
    //   \
   N      NH
   |      |
   NH     N
   |      ||
   CH     CH
    \\   /
     N—NH
```

harmoniren; denn sie bildet zolllange, farblose Krystalle, während alle Verbindungen, welche die Azogruppe —N═N— enthalten, intensiv gefärbt sind.

Zwischen dem Melamin und der Cyanursäure lassen sich zwei **Uebergangsglieder** voraussehen, welche bei Zugrundelegung der normalen Constitution die Formeln:

```
          N                         N
        //  \                     //  \
NH2—C      C—OH        NH2—C      C—OH
     |      ||              |      |
     N      N               N      N
      \\   /                 \\   /
        C                      C
        |                      |
       NH2                     OH
     Ammelin              Melanurensäure
```

erhalten. Das **Ammelin**[3] $C_3H_5N_5O$ entsteht aus Melamin durch Kochen

[1] Vgl. Rathke, Ber. **21**, 870 (1888).

[2] Curtius u. Lang, J. pr. [2] **38**, 549 (1888). — Curtius, J. pr. [2] **39**, 125 (1889).

[3] Liebig, Ann. **10**, 24 (1834). — Knapp, Ann. **21**, 255 (1837). — Klason, J. pr. [2] **33**, 295 (1886). — Smolka u. Friedreich, Monatsh. **9**, 701 (1888); **10**, 94 (1889); **11**, 42 (1890). — Bamberger, Ber. **23**, 1855 (1890).

mit Kalilauge und kann ferner aus Cyanguanidin (vgl. S. 1069) durch Erhitzen mit Kaliumcyanat sehr glatt dargestellt werden:

```
      NH2                      NH                    NH
     /                        /  \                  /  \
NH=C          CO       NH=C      CO         NH=C      CO
   |      +   ||   =      |       |     =      |       |   .
   NH         NH          NH     NH2           NH     NH
     \                      \                    \    /
      C≡N                    C≡N                   C
                                                   |
                                                   NH
                                          Isoformel des Ammelins
```

Es bildet mikroskopische Nadeln, ist in Wasser kaum löslich (1:4677 bei 23°), löst sich in heisser Sodalösung und fällt beim Erkalten wieder unverändert aus und bildet mit Mineralsäuren Salze. — Die **Melanurensäure**[1] $C_3H_4N_4O_2$ (Ammelid) entsteht aus Melamin sowie aus Ammelin durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, aus Cyanguinidin durch Kohlensäureaufnahme beim Erhitzen mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumcarbonat, scheidet sich aus heissem Wasser als weisses mikrokrystallinisches Pulver ab, löst sich in warmer Sodalösung und bleibt auch in der Kälte gelöst, bildet mit Säuren und mit Basen Salze und wird durch Kochen mit Alkalien oder Säuren in Cyanursäure übergeführt.

Melam $C_6H_9N_{11}$, **Melem** $C_6H_6N_{10}$, **Mellon** $C_6H_3N_9$ sind amorphe Substanzen[2], welche sich beim Erhitzen von Rhodanammonium bilden und beim Kochen mit Alkalien neben Ammoniak Ammelin bezw. Melanurensäure liefern. Man kann sie sich durch Zusammentritt von Melaminmolecülen unter Austritt von Ammoniak entstehend denken. Mellon bleibt auch beim Erhitzen von Rhodanquecksilber (vgl. Pharaoschlangen, S. 1016) zurück. Trägt man Mellon oder Melam in schmelzendes Rhodankalium ein, so erhält man das Kaliumsalz der dreibasischen Mellonwasserstoffsäure $C_9H_3N_{13}$, welche vielleicht durch die Formel:

```
         [C3N3]
        /  |   \
      NH   |    NH
      |    N    |
      |   / \   |
  [C3N3]/     \[C3N3]
       \       /
         \ NH /
```

[1] Liebig, Ann. **10**, 30 (1834); **95**, 264 (1855). — Knapp, Ann. **21**, 251 (1837). — Liebig u. Wöhler, Ann. **54**, 371 (1845). — Laurent u. Gerhard, Ann. ch. [2] **19**, 93 (1847). — Drechsel, J. pr. [2] **11**, 293 (1875). — Bouchardat, Ann. **154**, 355 (1870). — Gabriel, Ber. **8**, 1165 (1875). — Jäger, Ber. **9**, 1556 (1876). — Cech u. Dehmel, Ber. **11**, 249 (1878). — Bamberger, Ber. **16**, 1075, 1703 (1883); **23**, 1865 (1890). — Striegler, J. pr. [2] **32**, 128 (1885); **33**, 161 (1886). — Klason, J. pr. [2] **33**, 297 (1886). — Smolka u. Friedreich, Monatsh. **10**, 96 (1889).

[2] Liebig, Ann. **10**, 1 (1834); **50**, 342 (1844); **95**, 257 (1855). — Knapp, Ann. **21**, 241 (1837). — Laurent u. Gerhard, Ann. ch. [3] **19**, 85 (1847). — Henneberg, Ann. **73**, 228 (1850). — Volhard, J. pr. [2] **9**, 29 (1874). — Claus, Ann. **179**, 118 (1875). — Drechsel, J. pr. [2] **11**, 306 (1875). — Jäger, Ber. **9**, 1554 (1876). — Klason, J. pr. [2] **33**, 285 (1886). — Rathke, Ber. **23**, 1675 (1890).

auszudrücken ist, als freie Säure übrigens nur in Lösung bekannt ist. Das neutrale Mellonkalium $K_3C_9N_{13} + 5H_2O$ krystallisirt in seideglänzenden farblosen Nadeln, ist in heissem Wasser reichlich, in kaltem Wasser wenig löslich; durch Zersetzung seiner Lösung mit Essigsäure bezw. Salzsäure erhält man die sauren Salze $K_2HC_9N_{13} + 3H_2O$ bezw. $KH_2C_9N_{13}$.

Die Bedeutung der Cyanverbindungen für die Industrie [1].

Der Name „Blutlaugensalz", welcher für die Kaliumsalze der Ferrocyanwasserstoffsäure und Ferricyanwasserstoffsäure seit alten Zeiten üblich ist, deutet auf den Process hin, der lange ausschliesslich zur technischen Herstellung des Ferrocyankaliums gedient hat. Man verkohlte thierische Abfälle aller Art — Blut, Horn, Lederabfälle, Klauen etc. — und glühte die so gewonnene, stark stickstoffhaltige Kohle mit Pottasche und Eisenfeilspähnen. Die durch Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser bereitete „Blutlauge" enthält reichliche Mengen von Ferrocyankalium (über die Bildung desselben vgl. S. 1000—1001 u. 1007), das durch Krystallisation aus der Lauge abgeschieden werden kann. Dieser Process [2] wird auch heute noch an vielen Stellen ausgeübt, besonders da, wo sich billige thierische Abfälle in Masse vorfinden.

Allein daneben ist die Steinkohle, welche in den Gasfabriken auf Leuchtgas verarbeitet wird, als Quelle aufgetreten, aus welcher der Cyanbedarf der Industrie zum grossen Theil gedeckt wird; Cyanpräparate sind, wie so viele andere werthvolle Stoffe — die Ammoniaksalze und die Theerpräparate —, heute Nebenprodukte der Leuchtgasindustrie; und man darf wohl sagen, dass diese neue Fabrikationsart von Cyanprodukten der älteren Methode mehr als ebenbürtig geworden ist.

Bei der trockenen Destillation entlässt die Steinkohle, wie schon S. 1001 bemerkt worden ist, einen Theil ihres Stickstoffs in Form von Cyanammonium — freilich nur einen kleinen Theil in dieser Form, der aber immerhin in Folge der gewaltigen Ausdehnung der Leuchtgasfabrikation eine beträchtliche Cyanmenge repräsentirt. Das dem Rohgase beigemengte Cyanammonium wird zum grössten Theil in den Reinigungsapparaten, die das Gas zu passiren hat, verschluckt und in veränderter Form aufgespeichert [3]. Der „Scrubber", in welchem bekanntlich das Gas mit Wasser gewaschen wird, nimmt trotz der Löslichkeit des Cyanammoniums nur verhältnissmässig geringe Mengen Cyan fort, weil die zugleich anwesende Kohlensäure aus Cyanammonium Blausäure freimacht, die dann mit dem Gase weiter getrieben wird; eine gewisse Cyanmenge, die übrigens in der Regel nicht technisch gewonnen wird, bleibt indessen

[1] Der Abschnitt ist freundlichst von Herrn Dr. H. Kunheim (Berlin) einer Durchsicht unterzogen worden.

[2] Näheres über denselben vgl. in Michaelis' (Graham-Otto) ausführl. Lehrb. d. anorganischen Chem. Bd. IV, S. 654 ff. (Braunschweig 1889).

[3] Ueber „Cyan in der Gasfabrikation" vgl. Leybold, Jahresbericht d. chem. Technologie **1890**, 117. — Burschell, Cöthener Chem.-Ztg. Repert. **17**, 10 (1893).

im Scrubberwasser („Gaswasser") zurück und zwar wesentlich in Form von Rhodanammonium, welches durch Aufnahme von Schwefel entstanden ist. Die Hauptmenge des Cyans wird in den „Trockenreinigern" verschluckt — jenen Kästen, in welchen das Gas behufs Entschwefelung über Eisenoxyd streicht, das nach dem Gebrauch wiederholt durch freiwillige Oxydation an der Luft regenerirt wird; in dieser „Reinigungsmasse", welche nach kurzer Benutzung ausser Eisenoxyd auch Schwefeleisen und freien Schwefel enthält, sammelt sich das Cyan zunächst in Form von Cyaneisen an, das sich bei Luftzutritt in Ferrocyanverbindungen (Berlinerblau etc.) umwandelt; tritt das Leuchtgas noch ammoniakhaltig in die Reinigungskästen, so erfolgt durch Reaction mit Schwefel bezw. Schwefelverbindungen auch reichliche Rhodanbildung, und die Reinigungsmasse enthält dann Cyan nicht nur in der wasserunlöslichen Form der Ferrocyanverbindungen, sondern auch als wasserlösliches Rhodanammonium. Die „erschöpfte Gasreinigungsmasse", die nicht mehr durch Regeneration zur Gasreinigung brauchbar gemacht werden kann, wird von den Gasanstalten an chemische Fabriken verkauft, welche dieses Rohmaterial zu den im Handel befindlichen Cyanpräparaten verarbeiten[1].

Die erschöpfte Gasreinigungsmasse wird zunächst mit warmem Wasser ausgelaugt (über die Benutzung der dabei erhaltenen Lauge vgl. S. 1038); der die Ferrocyanverbindungen enthaltende Rückstand wird behufs Ueberführung des Ferrocyans in lösliche Form mit Aetzkalk gemischt und in geschlossenen Kästen mit Dampf erhitzt; aus den Ferrocyanverbindungen des Rohmaterials wird dadurch Eisenoxyd abgeschieden, und andererseits das wasserlösliche Ferrocyancalcium gebildet, welches nun mit Wasser ausgelaugt wird; die so erhaltene Lauge wird mit Chlorkalium bei Siedehitze versetzt, wodurch das fast unlösliche Kaliumcalciumferrocyanid $K_2CaFeCy_6$ abgeschieden wird; wenn letzteres Doppelsalz nun mit Pottaschelösung erhitzt wird, so erhält man neben kohlensaurem Kalk eine reine Lösung von **Ferrocyankalium**, aus welcher dieses Salz durch Krystallisation gewonnen werden kann. Deutschland und Oesterreich produciren jährlich etwa 30000 Ctr., das Ausland etwa 20000 Ctr. Ferrocyankalium.

Die grösste Menge Ferrocyankalium wird zur Erzeugung von **Berlinerblau** (Pariserblau) verwendet; wird eine Ferrocyankaliumlösung mit einer Eisenoxydsalzlösung gefällt, so erhält man direct Berlinerblau; in der Technik ist es indess gebräuchlicher, zunächst mit einer oxydhaltigen Eisenoxydullösung zu fällen und den Niederschlag darauf mit Luft, Salpetersäure, Chlor oder anderen Mitteln zu oxydiren. Berlinerblau dient heute hauptsächlich als Malerfarbe und zum Tapetendruck; früher wurde es auch vielfach zur Zeugfärberei verwendet, indem man es auf der Faser durch Wechselwirkung zwischen Ferrocyankalium und Eisenoxydsalz erzeugte.

[1] Vgl. Kunheim u. Zimmermann, D. R.-Pat. 26884, referirt im Jahresb. d. chem. Technologie **1884**, 470.

Ferricyankalium (rothes Blutlaugensalz) wird durch Einleiten von Chlor in Ferrocyankaliumlösung gewonnen, aber nicht in grösseren Mengen verbraucht; es dient als Aetzmittel in der Kattundruckerei.

Cyankalium wird dargestellt, indem man Ferrocyankalium in eisernen Tiegeln bei Luftabschluss schmilzt, wodurch es in Cyankalium, Kohleneisen und Stickstoff ($K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + FeC_2 + 2N$) zerfällt; aus der Schmelze wird das Cyankalium durch verdünnten Alkohol ausgezogen und nach dem Abdestilliren der Lösung für sich geschmolzen. Cyankalium ist ein sehr wichtiges Material für die Versilberung und Vergoldung auf galvanoplastischem Wege; unter den Salzen der edlen Metalle haben sich gerade die Doppelcyanide als besonders geeignet zur Herstellung gleichmässiger und glänzender Ueberzüge durch Elektrolyse erwiesen; zur Bereitung der Vergoldungs- und Versilberungsbäder werden daher erhebliche Mengen von Cyankalium verbraucht. Neuerdings findet Cyankalium ausgebreitete Anwendung zur Extraction von Gold aus Golderzen[1]; diese Art der Goldgewinnung, welche namentlich in Transvaal eingeführt ist, scheint berufen zu sein, alle anderen Verfahrungsarten zu verdrängen.

Auch in Form der **Rhodansalze**[2] ist das Cyan für die Technik wichtig geworden. Als Quelle derselben kann das Gaswasser dienen (vgl. S. 1036—1037); bei seiner Verarbeitung auf Ammoniaksalze fallen Laugen ab, welche ziemlich reich an Rhodan sind. Die Hauptmenge der Rhodansalze wird indess aus der Lauge gewonnen, welche durch Extraction der Gasreinigungsmasse mit Wasser erhalten wird (vgl. S. 1037). Man kann daraus Rhodanammonium direct durch Krystallisation abscheiden; oder man fällt das Rhodan zunächst als unlösliches Kupfersalz aus, zerlegt letzteres durch Aetzbaryt oder Schwefelbarium und gewinnt so eine Lösung von Rhodanbarium; auch die Lösung von Rhodanaluminium — durch Umsetzung zwischen Rhodanbarium und Aluminiumsulfat bereitet — bildet einen Handelsartikel. Die Rhodansalze werden beim Zeugdruck als Beize für Dampffarben verwendet. Auch sei darauf hingewiesen, dass Rhodanammonium durch seine Ueberführbarkeit in Rhodanguinidin (vgl. S. 1067) der Ausgangspunkt für die zur Zeit bequemste Darstellungsweise des Diamids $NH_2 \cdot NH_2$ ist[3], welches freilich einstweilen noch nicht technisch hergestellt wird, zweifellos aber mancherlei praktischer Anwendung fähig ist.

---

[1] Vgl. Jahresb. d. chem. Technologie **1890**, 414; **1891**, 271. — Chem. Ind. **1892**, 108.

[2] Ueber das „Sulfocyan des Leuchtgases“ vgl. Esop, Chem. Ind. **15**, 6 (1892).

[3] Vgl. D. R.-Pat. 59241, referirt Ber. **25 c**, 237 (1892).

Einundvierzigstes Kapitel.

Kohlensäurederivate.

(Halogenide, Ester der Kohlensäure. Schwefelhaltige Derivate der Kohlensäure. Amide, Thioamide, Amidine der Kohlensäure. Cyclische Ureïde, Harnsäuregruppe, Xanthinkörper).

Wie in der Einleitung (S. 2) bereits bemerkt wurde, werden die beiden Oxyde des Kohlenstoffs

$$\underset{\text{Kohlenoxyd}}{C\leqslant O} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

aus Zweckmässigkeitsgründen in der Regel den anorganischen Verbindungen zugerechnet, ebenso die Salze, welche sich von dem hypothetischen Kohlensäurehydrat:

$$CO\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

ableiten.

Eine grosse Gruppe von Verbindungen dagegen, die als Derivate des Kohlensäurehydrats bezw. Kohlensäureanhydrids betrachtet werden können, bleibt uns hier noch zu besprechen.

Diese „Kohlensäurederivate" mögen in ähnlicher Weise, wie dies früher für die Derivate der Fettsäuren (Kap. 10, S. 344 ff.) geschehen ist, angeordnet werden; man erhält dann die folgenden Unterabtheilungen:

1. Halogenide der Kohlensäure.
2. Ester der Kohlensäure.
3. Schwefelhaltige Derivate der Kohlensäure, ihrer Halogenide und Ester (Schwefelkohlenstoff etc.).
4. Amide der Kohlensäure (Harnstoff, Urethane etc.).
5. Thioamide der Kohlensäure (Thioharnstoff etc.).
6. Amidine der Kohlensäure (Guanidine).

Eine Anzahl von Verbindungen endlich, welche zwar ihrer Constitution nach schon den Abtheilungen 4—6 eingereiht werden könnten, werden besser wegen ihrer nahen Beziehungen zu einander und wegen ihrer physiologischen Bedeutung zu einer besonderen Abtheilung:

7. Cyclische Ureïde und ähnliche Verbindungen. Harnsäuregruppe.

zusammengefasst.

I. Halogenide der Kohlensäure.

Carbonylchlorid $COCl_2$, **Chlorkohlenoxyd** oder gewöhnlich **Phosgen** genannt, ist das dem Kohlensäurehydrat entsprechende Säurechlorid:

$$CO\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \longrightarrow CO\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}.$$

Es wird durch directe Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor[1] erhalten, wenn man das Gemisch der beiden Gase durch Glasballons leitet, die dem Sonnenlicht ausgesetzt sind; J. DAVY, welcher 1811 die Verbindung durch diese Bildungsweise entdeckte, gab ihr daher den Namen „Phosgen", um anzudeuten, dass sie im Licht erzeugt wird. Auch im fabrikatorischen Massstab wird seit etwas mehr als zehn Jahren Phosgen durch Vereinigung von Kohlenoxyd[2] mit Chlor für Zwecke der Theerfarbenindustrie dargestellt; die directe Bestrahlung mit Sonnenlicht hat sich bei der Einwirkung so grosser Gasmengen auf einander als entbehrlich erwiesen; neuerdings bewirkt man die Vereinigung überhaupt nicht mehr in Ballons, sondern in Gefässen, die mit Kohle[3] gefüllt sind. Das Phosgen kam vor einigen Jahren, in eisernen Druckflaschen zur Flüssigkeit condensirt, in den Handel; es ist jetzt aus dem Grosshandel wieder verschwunden, da die Farbenfabriken, welche dasselbe verwenden, es selbst darstellen und direct im gasförmigen Zustand verarbeiten[4]. — Phosgen bildet sich auch aus Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 durch gelindes Erwärmen mit Schwefelsäureanhydrid[5] oder durch starkes Erhitzen mit Phosphorpentoxyd[6] oder durch Ueberleiten des mit Kohlensäure gemengten Dampfes über Bimstein[7] bei 350° ($CCl_4 + CO_2 = 2COCl_2$), aus Chloroform durch Oxydation[8] (vgl. S. 539, 540), in geringer Menge auch beim Erhitzen von Soda mit Phosphorpentachlorid[9].

Phosgen besitzt einen äusserst heftigen, erstickend wirkenden Geruch, greift die Athmungsorgane stark an, verursacht namentlich nachträglich heftige Brustaffectionen und muss daher vorsichtig gehandhabt werden. Es wird leicht zu einer farblosen Flüssigkeit[10] condensirt, welche bei + 8·2° siedet, bei 0° das spec. Gew. 1·432 besitzt und bei — 75° noch nicht erstarrt[11]. Es löst sich sehr leicht in Benzol; eine solche Lösung

[1] WILM u. WISCHIN, Ztschr. Chem. **1868**, 5. Ann. **147**, 151 (1868). — A. W. HOFMANN, Ann. **70**, 139 Anm. (1849). — KELBE u. WARTH, Ann. **221**, 172 Anm. (1883).

[2] Für die fabrikmässige Phosgendarstellung kommt es wesentlich auf die Verwendung von r e i n e m Kohlenoxyd an. Nach freundlicher Mittheilung von Dr. P. W. HOFMANN (Ludwigshafen a. Rh.) stellt man dasselbe zweckmässig durch Ueberleiten von reiner Kohlensäure über geglühten Zinkstaub her.

[3] Vgl. PATERNÒ, Jb. **1878**, 229.

[4] Nach freundlicher Mittheilung von Dr. C. GLASER (Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh.) dient zur Zeit (Mai 1893) Phosgen zur Herstellung von Krystallviolett aus Dimethylanilin, sodann wird es zur Erzeugung von Tetramethyldiamidobenzophenon (vgl. Bd. II) — dem Ausgangsmaterial für die Darstellung von Victoriablau, Auramin und verschiedene sogenannte Säureviolетts — verwendet. — Ueber die Einführung des Phosgens in die Farbenindustrie vgl. ferner CARO's Vortrag (Entwickelung der Theerfarbenindustrie), Ber. **25c**, 1062 (1892).

[5] SCHÜTZENBERGER, Compt. rend. **69**, 352 (1869). — ARMSTRONG, Ber. **3**, 730 (1870).

[6] GUSTAVSON, Ztschr. Chem. **1871**, 615.

[7] SCHÜTZENBERGER, Compt. rend. **66**, 747 (1868).

[8] EMMERLING u. LENGYEL, Ber. **2**, 547 (1869). Ann. Suppl. **7**, 101 (1869).

[9] GUSTAVSON, Ber. **3**, 990 (1870).

[10] EMMERLING u. LENGYEL, Ann. Suppl. **7**, 103 (1869).

[11] HAASE, Ber. **26**, 1054 (1893).

wird häufig für Reactionen verwendet und kann auch käuflich von den Präparatenfabriken bezogen werden.

Phosgen ist eine sehr reactionsfähige Substanz, wenn es auch auf Hydroxylverbindungen nicht gerade so stürmisch reagirt, wie das Acetylchlorid und andere Fettsäurechloride. Von kaltem Wasser z. B. wird es nur langsam[1] unter Bildung von Kohlensäure und Salzsäure zersetzt; mit kaltem Alkohol[2] reagirt es zunächst nur unter Austausch eines Chloratoms und Bildung von Chlorkohlensäureester $Cl \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$; erst bei längerer Einwirkung entsteht Kohlensäureester $CO(O \cdot C_2H_5)_2$. Ueber erhitzten Salmiak geleitet[3], erzeugt es Carbaminsäurechlorid $NH_2 \cdot CO \cdot Cl$. Seine wichtigste Verwendung für Zwecke der organischen Synthese besteht darin, dass es die Möglichkeit bietet, zwei aromatische Radicale durch die Carbonylgruppe mit einander zu verketten, wie z. B. bei der Einwirkung auf Dimethylanilin:

$$COCl_2 + 2C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = CO\{C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2\}_2 + 2HCl;$$

man ersieht aus diesem Vorgang, dass Phosgen in mancher Beziehung wieder dem Acetylchlorid an Reactionsfähigkeit überlegen ist; denn Acetylchlorid wirkt auf Dimethylanilin nicht direct unter Substitution eines Benzolkernwasserstoffatoms ein.

Phosgen führt Essigsäure beim Erhitzen auf 120° in Acetylchlorid über[4] und liefert beim Ueberleiten über die erhitzten Natriumsalze der Fettsäuren die ihnen entsprechenden Säureanhydride (vgl. S. 350).

Versuche zur Reindarstellung des entsprechenden Kohlenoxybromids[5] $COBr_2$ haben noch nicht zum Ziele geführt; auch Kohlenoxyjodid COJ_2 ist noch nicht bekannt.

Von dem Kohlensäurehydrat könnte noch ein **Halbchlorid** abgeleitet werden:

$$CO\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \longrightarrow CO\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown OH \end{matrix},$$

welches aber nicht bekannt ist. Es dürfte wohl auch überhaupt nicht isolirbar oder jedenfalls höchst unbeständig sein, da es sich äusserst leicht in Kohlensäure und Chlorwasserstoff:

$$Cl \cdot CO \cdot OH = CO_2 + HCl$$

spalten müsste (vgl. S. 612). Wohl aber sind Ester dieses hypothetischen Halbchlorids bekannt, wie:

$$Cl-CO-O \cdot CH_3;$$

sie können als Chlorameisensäureester aufgefasst werden, werden aber gewöhnlich Chlorkohlensäureester genannt und sind im folgenden Abschnitt beschrieben.

[1] Berthelot, Ann. **156**, 228 (1870). [2] Vgl. Roese, Ann. **205**, 229 (1880).
[3] Gattermann u. G. Schmidt, Ann. **244**, 30 (1887)
[4] Kempf, J. pr. [2] 1, 414 (1870). [5] Emmerling, Ber. **13**, 873 (1880).

II. Ester der Kohlensäure.

Die **neutralen Kohlensäureester** oder **Dialkylcarbonate:**

RO—CO—OR

entstehen durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbercarbonat[1], ferner durch Zersetzung der Oxalsäureester beim Erhitzen mit Natriumalkoholat[2], z. B.

$$C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + CO;$$

dargestellt werden sie gewöhnlich durch Umsetzung von Chlorkohlensäureestern mit Alkoholen bezw. Alkoholaten[3], z. B.:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot Cl + NaO \cdot C_2H_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + NaCl.$$

Letztere Methode gestattet auch die Bereitung gemischter Ester, z. B.:

$$C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot Cl + OH \cdot CH_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_3 + HCl;$$

jeden einzelnen gemischten Ester kann man mit Hülfe dieser Reaction auf zweierlei Weise darstellen, z. B. den Methyläthylester sowohl nach der eben gegebenen Gleichung, wie auch nach der folgenden:

$$CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot Cl + OH \cdot C_2H_5 = CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5.$$

Für einige gemischte Ester dieser Art ist der Nachweis erbracht, dass sie mit durchaus identischen Eigenschaften erhalten werden, wenn man die eine oder die andere Reaction zu ihrer Darstellung wählt. Man kann in dieser Thatsache einen Beweis dafür erblicken, dass die beiden Hydroxylgruppen des Kohlensäurehydrats und demnach die beiden entsprechenden Kohlenstoffvalenzen einander gleichwerthig sind.

Die neutralen Kohlensäureester sind farblose, destillirbare, ätherisch riechende Flüssigkeiten, die sich in Wasser nicht lösen; sie sind leicht verseifbar. Erwärmt man sie mit Alkoholen, welche einen höheren Alkylrest enthalten, so tritt anstatt des niederen Alkylrests ein höherer in das Estermolecül ein:

$$CO\begin{cases} O \cdot CH_3 \\ O \cdot C_3H_7 \end{cases} + C_3H_7 \cdot OH = CO\begin{cases} O \cdot C_3H_7 \\ O \cdot C_3H_7 \end{cases} + CH_3 \cdot OH;$$

durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid zerfallen sie in Chloralkyle und Chlorkohlensäureester:

$$CO\begin{cases} O \cdot C_2H_5 \\ O \cdot C_2H_5 \end{cases} + PCl_5 = CO\begin{cases} Cl \\ O \cdot C_2H_5 \end{cases} + C_2H_5 \cdot Cl + POCl_3.$$

Dimethylcarbonat[4] $CO(O \cdot CH_3)_2$ erstarrt in der Kälte, schmilzt dann wieder bei + 0·5°, siedet bei 90·6° und besitzt bei 17° das spec. Gew. 1·065. — Diäthylcarbonat[5] $CO(O \cdot C_2H_5)_2$ siedet bei 126—127°; spec. Gew. bei 20°: 0·976.

---

[1] Clermont, Ann. **91**, 376 (1854).

[2] Ettling, Ann. **19**, 17 (1836). — Löwig u. Weidmann, Ann. **36**, 301 (1840). — Geuther, Ztschr. Chem. **1868**, 656. — Cranston u. Dittmar, Ztschr. Chem. **1870**, 4.

[3] Schreiner, J. pr. [2] **22**, 353 (1880). — Roese, Ann. **205**, 230 (1880).

[4] Roese, Ann. **205**, 231 (1880). — Councler, Ber. **13**, 1697 (1880).

[5] Kopp, Ann. **95**, 325 (1855). — Brühl, Ann. **203**, 23 (1880).

Die **sauren Kohlensäureester**[1] oder **Monalkylcarbonate:**

RO—CO—OH

sind in freiem Zustand nicht bekannt. Ihre Alkalisalze, wie $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot ONa$ (äthylkohlensaures Natrium) erhält man durch Einleiten von Kohlensäure in die alkoholische Lösung von Alkoholaten, z. B.:

$$C_2H_5 \cdot ONa + CO_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot ONa;$$

sie werden von Wasser unter Bildung von Alkoholen und Alkalicarbonaten zersetzt.

Die **Ester der Orthokohlensäure**[2] $C(O \cdot R)_4$ — mit Ausnahme des Methylesters — können bereitet werden, indem man die alkoholische Lösung der Natriumalkoholate in eine alkoholische Lösung von Chlorpikrin (S. 624) einfliessen lässt, so dass stets Chlorpikrin im Ueberschuss vorhanden ist, z. B.:

$$CCl_3 \cdot NO_2 + 4C_2H_5 \cdot ONa = C(O \cdot C_2H_5)_4 + 3NaCl + NaNO_2.$$

— Orthokohlensäureäthylester $C(O \cdot C_2H_5)_4$ siedet bei 158—159°.

Die **Ester der Chlorkohlensäure** $Cl \cdot CO \cdot OR$ — auch Chlorameisensäureester genannt, vgl. S. 1041, — werden häufig bei Synthesen zur Einführung der Carboxylgruppe benutzt. Man stellt sie durch Einwirkung von Phosgen auf Alkohole:

$$COCl_2 + C_2H_5 \cdot OH = Cl \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + HCl$$

unter solchen Bedingungen[3] dar, dass die weitere Einwirkung des Alkohols auf den Chlorkohlensäureester, die zur Bildung eines neutralen Kohlensäureesters führen würde (S. 1042), verhindert wird. Sie bilden farblose Flüssigkeiten von sehr heftigem, stark zu Thränen reizendem Geruch und destilliren unzersetzt. Ein Beispiel ihrer Anwendbarkeit für synthetische Zwecke bietet die Reaction (vgl. S. 699):

$$(C_2H_5 \cdot O \cdot CO)_2CHNa + Cl \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 = (C_2H_5 \cdot O \cdot CO)_3CH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + NaCl.$$

Bei vielen Reactionen — z. B. in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Chlorzink — zerfallen sie leicht in Kohlensäure und Chloralkyl[4]. Durch nascirenden Wasserstoff können sie in Ameisensäureester übergeführt werden[5].

Chlorkohlensäuremethylester[6] $Cl \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$ kann auch durch Chlorirung von Methylformiat $H \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$ gewonnen werden, siedet bei 71·4°, besitzt bei 15° das spec. Gew. 1·236 und liefert bei erschöpfender Chlorirung das Perchlormethylformiat $Cl \cdot CO \cdot O \cdot CCl_3$; letztere Verbindung ist eine Flüssigkeit, siedet bei 128°

[1] Dumas u. Péligot, Ann. **35**, 283 (1840). — Beilstein, Ann. **112**, 124 (1859). — Destrem, Ann. ch. [5] **27**, 10 (1882). — Habermann, Monatsh. **7**, 544, 550 (1886).

[2] Basset, Ann. **132**, 56 (1864). — Ladenburg u. Wichelhaus, Ann. **152**, 166 (1869). — Roese, Ann. **205**, 249 (1880).

[3] Roese, Ann. **205**, 227 (1880). — Klepl, J. pr. [2] **26**, 448 (1882). — Hentschel, Ber. **18**, 1177 (1885).

[4] Wilm u. Wischin, Ann. **147**, 150 (1868). — Rennie, Journ. Soc. **41**, 33 (1882). — Ulsch, Ann. **226**, 281 (1884). — R. u. W. Otto, Ber. **21**, 1516 (1888).

[5] Geuther, Ann. **205**, 223 (1880).

[6] Dumas u. Péligot, Ann. **15**, 39 (1835). — Roese, Ann. **205**, 229 (1880). — W. Hentschel, J. pr. [2] **36**, 99, 209, 305, 468 (1887).

und zerfällt bei höherer Temperatur — theilweise auch schon bei andauerndem Sieden — in Chlorkohlenoxyd ($Cl·CO·O·CCl_3 = 2COCl_2$), in Berührung mit Aluminiumchlorid glatt in Kohlensäure und Tetrachlorkohlenstoff. — **Chlorkohlensäureäthylester**[1] $Cl·CO·O·C_2H_5$ siedet bei 93·1°, besitzt bei 20° das spec. Gew. 1·135; sein Dampf ist bis 250° beständig.

III. Schwefelhaltige Derivate der Kohlensäure, ihrer Halogenide und Ester.

Schwefelkohlenstoff CS_2 ist die dem Kohlensäureanhydrid entsprechende Schwefelverbindung. Schwefelkohlenstoff wurde 1796 von LAMPADIUS entdeckt; er entsteht, wenn Kohle bei Rothgluth mit Schwefeldampf in Berührung kommt[2], durch directe Vereinigung der Elemente. Nach dieser Bildungsweise wird er im Grossen dargestellt[3]; in eine aufrecht stehende Retorte, welche glühende Kohlenstückchen enthält, wirft man durch ein bis fast zum Boden reichendes Rohr nach und nach Schwefelstücke ein; der Schwefel verdampft und streicht über die glühende Kohle; die aus der Retorte entweichenden Dämpfe werden in geeigneten Vorlagen condensirt und liefern den rohen Schwefelkohlenstoff, welcher stets freien Schwefel, Schwefelwasserstoff und fremde organische Schwefelverbindungen gelöst enthält, die ihm einen höchst unangenehmen Geruch ertheilen; der rohe Schwefelkohlenstoff wird gereinigt, indem man ihn über Natron und zuletzt über einem reinen frischen Pflanzenfett, das die Fähigkeit besitzt, die übelriechenden Verunreinigungen zurückzuhalten, destillirt.

Zur völligen Reinigung[4] des Schwefelkohlenstoffs ist successives Durchschütteln mit gepulvertem Kaliumpermanganat, metallischem Quecksilber und Quecksilbersulfat und darauffolgende Destillation, ferner Behandlung mit Salpetersäure oder mit Brom empfohlen worden.

Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit und besitzt in ganz reinem Zustand einen eigenthümlichen ätherischen, aber durchaus nicht unangenehmen Geruch; der käufliche Schwefelkohlenstoff indess, wie man ihn im Laboratorium benutzt, riecht stets sehr unangenehm; nur durch besondere Reinigungsoperationen (vgl. oben) kann ihm der üble Geruch entzogen werden. Schwefelkohlenstoff erstarrt[5] bei —116° und schmilzt bei —110°, siedet bei 46° und besitzt bei 20°

[1] DUMAS, Ann. **10**, 277 (1834). — MÜLLER, Ann. **258**, 50 (1890). — PAWLEWSKI, Ber. **25**, 1449 (1892). — ANSCHÜTZ u. EMERY, Ann. **273**, 61 (1892).

[2] Vgl. hierzu STEIN, J. pr. **106**, 316 (1869). — BERTHELOT, Bull. **11**, 450 (1869).

[3] Fabrikmässig wird Schwefelkohlenstoff von den Firmen: G. ZIMMERMANN (Palmkernölfabrik), Martinikenfelde bei Berlin, und RENGERT & Co. (ebenfalls Palmkernölfabrik), Berlin, dargestellt.

[4] Vgl. ALLARY, Bull. **35**, 491 (1881). — OBACH, J. pr. [2] **26**, 282 (1882). — FRIEDBURG, Chem. News **47**, 52 (1883). — CHENEVIER, Ztschr. f. analyt. Chem. **31** 68 (1892).

[5] WROBLEWSKY u. OLSZEWSKI, Compt. rend. **96**, 1142 (1883).

das spec. Gew.[1] 1·262. Er ist in Wasser kaum löslich[2], dagegen mischbar mit Benzol und Aether; mit Alkohol ist Schwefelkohlenstoff nur dann in jedem Verhältniss mischbar, wenn der Alkohol fast wasserfrei (mehr als 98 procentig) ist.

Schwefelkohlenstoff ist äusserst leicht entzündlich[3] und daher sehr feuergefährlich und mit grosser Vorsicht zu handhaben; er verbrennt mit blauer Flamme. Ein Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickoxyd verbrennt mit blendendem Lichte, das sehr reich an chemisch wirksamen Strahlen ist.

Am Lichte färbt sich Schwefelkohlenstoff gelblich und nimmt wieder den unangenehmen Geruch des rohen Schwefelkohlenstoffs an; setzt man ihn längere Zeit dem directen Sonnenlichte[4] aus, so scheidet sich ein brauner amorpher Körper ab, der Kohlenstoff und Schwefel in dem Verhältniss der Formel CS enthält.

Schwefelkohlenstoff wirkt giftig[5]; sein Dampf tödtet kleinere Thiere nach kurzer Zeit. Er wirkt ferner in sehr kräftiger Weise fäulnisswidrig[6].

Schwefelkohlenstoff erleidet technische Verwendung zum Vulcanisiren des Kautschuks, zur Extraction von Fetten und Oelen, ferner in Form des trithiokohlensauren Kaliums (vgl. S. 1050) als Mittel zur Bekämpfung der Reblaus.

Er besitzt für viele Substanzen — namentlich für Jod, Phosphor, Schwefel, organische schwefelhaltige Verbindungen — ein erhebliches Lösungsmittel und wird im Laboratorium daher auch häufig als Krystallisationsmittel benutzt.

Additionsprodukte des Schwefelkohlenstoffs. Mit Wasser bildet Schwefelkohlenstoff bei niederer Temperatur ein starres, in blumenkohlartigen Aggregaten sich abscheidendes Hydrat[7], dessen Bildung man beobachtet, wenn Schwefelkohlenstoff in einer wasserhaltigen Atmosphäre rasch verdunstet. — Sehr charakteristisch und zum Nachweis des Schwefelkohlenstoffs geeignet ist die schön rothe Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Triäthylphosphin[8] $CS_2 + P(C_2H_5)_3$ (vgl. S. 263—264), deren Bildung auch zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs benutzt werden kann. — Auch die Vereinigung des Schwefelkohlenstoffs mit

---

[1] Kopp, Ann. **96**, 305 (1855). — Haagen, Ztschr. Chem. **1868**, 100. — Thorpe, Journ. Soc. **37**, 363 (1880). — Nasini, Ber. **15**, 2883 (1882). — Friedburg, Chem. News **47**, 52 (1883).

[2] Page, Jb. **1880**, 279. — Chancel u. Parmentier, Compt. rend. **99**, 894 (1884).

[3] Vgl. Berthelot, Jb. **1857**, 120. — Frankland, Jb. **1862**, 691.

[4] Loew, Ztschr. Chem. **1868**, 622. — Sidot, Ber. **8**, 981 (1875).

[5] Cloëz, Compt. rend. **63**, 185 (1866).

[6] Zöller, Ber. **9**, 707 (1876). — H. Schiff, ebenda, 828. — Péligot, Compt. rend. **99**, 587 (1884). — Ckiandi-Bey, Compt. rend. **99**, 509 (1884).

[7] Berthelot, Jb. **1856**, 293. — Duclaux, Compt. rend. **64**, 1099 (1867). — Wartha, Ber. **3**, 80 (1870); **4**, 180 (1871). — Ballo, Ber. **4**, 118, 294 (1871). — Venable, Ber. **16**, 1493 (1883).

[8] A. W. Hofmann, Ann. Suppl. **1**, 26 (1861). Ber. **2**, 73 (1869); **13**, 1732 (1880).

Alkoholaten[1] zu xanthogensauren Salzen $C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot SMe^I$ (vgl. S. 1049) und mit Phenylhydrazin[2] (vgl. Bd. II) zu phenylsulfocarbazinsaurem Phenylhydrazin $C_6H_5\cdot N_2H_2—CS—S\cdot N_2H_4\cdot C_6H_5$ kann zweckmässig für die Erkennung und Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs verwerthet werden. — Das Verhalten gegen Halogene vgl. unten, gegen Amine S. 238.

Beim Erhitzen mit verdünnter Barytlösung unter Luftabschluss wird Schwefelkohlenstoff nach der Gleichung:

$$CS_2 + 2Ba(OH)_2 = BaCO_3 + Ba(SH)_2 + H_2O$$

zersetzt[3]; der Schwefel wird mithin gegen Sauerstoff ausgetauscht. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid[4] kann Schwefelkohlenstoff in Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 übergeführt werden.

Von den freien Halogenen wird Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur wenig angegriffen; man benutzt daher häufig den Schwefelkohlenstoff als indifferentes Lösungsmittel, wenn man die Halogene auf andere Substanzen einwirken lassen will. Bei Gegenwart von Halogenüberträgern ist Schwefelkohlenstoff indess gegen Chlor und Brom sehr wenig resistent, die Reaction durchläuft verschiedene Zwischenstadien und führt endlich zum völligen Ersatz des Schwefels durch Halogen, d. h. zur Bildung von Tetrachlor-, bezw. Tetrabromkohlenstoff (vgl. S. 215, 223, 541—542). Brom[5] wirkt auch ohne Anwesenheit eines Ueberträgers schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei mehrtägigem Stehen auf Schwefelkohlenstoff ein; es bildet sich ein öliges braunrothes Additionsprodukt $CS_2.Br_4$, das nach dem Abdestilliren des nicht veränderten Schwefelkohlenstoffs und Broms auf dem schwach siedenden Wasserbade zurückbleibt und durch Einwirkung von Wasser oder Alkohol unter Abspaltung von Bromschwefel das farblose, krystallisirbare Kohlenstofftrithiohexabromid $C_2S_3Br_6$ (Schmelzpunkt 125°) liefert. Brom in Gegenwart von Wasser oxydirt Schwefelkohlenstoff ziemlich rasch zu Kohlensäure und Schwefelsäure.

Kohlenoxysulfid[6] COS nimmt eine Zwischenstellung zwischen Kohlensäureanhydrid und Schwefelkohlenstoff ein. Es kann durch Ver-

---

[1] Luck, Ztschr. f. analyt. Chem. **11**, 410 (1872). — Grete, Ann. **190**, 214 (1878). — Macagno, Ztschr. f. analyt. Chem. **21**, 133 (1882).

[2] C. Liebermann u. Seyewetz, Ber. **24**, 789 (1891).

[3] Chancel u. Parmentier, Compt. rend. **99**, 892 (1884). — Vgl. auch Schlagdenhaufen, Jb. **1856**, 293.

[4] Rathke, Ztschr. Chem. **1870**, 57. Ann. **167**, 196 (1873).

[5] Hell u. Urech, Ber. **15**, 273, 987 (1882); **16**, 1144, 1147 (1883). — Vgl. Klason, Ber. **20**, 2383 (1887).

[6] v. Than, Ann. Suppl. **5**, 236 (1867). — Cossa, Ber. **1**, 117 (1868). — A. W. Hofmann, Ber. **1**, 181, 182 (1868). — Dewar u. Cranston, Ztschr. Chem. **1869**, 734. — Ladenburg, Ber. **1**, 273 (1868); **2**, 30, 271 (1869). — Emmerling u. Lengyel, Ber. **2**, 546 (1869). — Armstrong, Ber. **2**, 712 (1869). — Carnelley, Jb. **1875**, 258. — Berthelot, Ann. **148**, 266 (1868). Compt. rend. **94**, 1069 (1882). — Salomon, J. pr. [2] **5**, 476 (1872). — Kretschmar, J. pr. [2] **7**, 474 (1873). — E. Schmidt, Ber. **10**, 191 (1877). — Ilosvay, Bull. **37**, 291 (1882). — Klason, J. pr. [2] **36**, 64 (1887). — Gautier, Compt. rend. **107**, 911 (1888). — Nuricsán, Ber. **24**, 2967 (1891).

einigung von Kohlenoxyd mit Schwefel bei schwacher Rothgluth gewonnen werden. Aus Schwefelkohlenstoff kann man es durch viele Processe erhalten, z. B. durch Erwärmen mit Schwefelsäureanhydrid oder durch Ueberleiten des Dampfes über rothglühenden Kaolin (letzterer verwandelt sich dabei in Siliciumsulfid und Sulfosilicate). Phosgengas entwickelt beim Ueberleiten über Cadmiumsulfid schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlenoxysulfid. Die Entstehung aus Senfölen durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure ist schon S. 1019 erwähnt; ein Gegenstück dazu ist die Bildung bei der Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff auf Isocyanate, z. B.:

$$2CO:N\cdot C_2H_5 + H_2S = COS + CO(NH\cdot C_2H_5)_2.$$

Zur Darstellung benutzt man zweckmässig die Zersetzung von Rhodanammonium bezw. Rhodankalium mit mässig concentrirter, überschüssiger Schwefelsäure (vgl. S. 1014) oder die oben erwähnte Reaction von Schwefelkohlenstoffdampf auf glühenden Kaolin.

Kohlenoxysulfid ist ein farbloses, geruchloses Gas, das bei 0° unter einem Druck von $12^1/_2$ Atmosphären flüssig wird; es verbrennt mit bläulicher Flamme. Bei schwacher Rothgluth zerfällt es theilweise in Kohlenoxyd und Schwefel. Von wässrigen Alkalien wird es nur sehr langsam unter Zersetzung absorbirt. Man kann es daher von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff durch Waschen mit Alkalilauge trennen; Beimengungen von Kohlenoxyd entfernt man zweckmässig durch Kupferchlorürlösung, Schwefelkohlenstoff zunächst durch Abkühlung, darauf durch Waschen mit alkoholischer Anilinlösung.

Thiocarbonylchlorid[1] $CSCl_2$ — die dem Phosgen entsprechende Schwefelverbindung, daher auch **Thiophosgen** genannt, — wird erhalten, indem man zunächst Schwefelkohlenstoff in Perchlormethylmercaptan $CCl_3.SCl$ überführt (vgl. S. 215) und letzteres mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt:

$$CCl_3\cdot SCl - Cl_2 = CSCl_2.$$

Das nach dieser Reaction jetzt leicht darstellbare Thiophosgen ist eine Flüssigkeit, welche einen höchst unangenehmen, theils reizenden, theils ekelerregenden Geruch besitzt, bei 73·5° siedet und bei 15° das specifische Gewicht 1·509 zeigt. Gegen Wasser ist es sehr beständig; erst durch mehrstündiges Kochen mit Wasser wird es vollständig unter Bildung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zersetzt. Mit Chlor vereinigt es sich sehr leicht wieder zu Perchlormethylmercaptan. Im Sonnenlicht wird es allmählich zu Perchlorperthiokohlensäuremethylester $C_2S_2Cl_4 = Cl\cdot CS\cdot S\cdot CCl_3$ (Perchlorthioameisensäuremethylester), welcher farblose Krystalle bildet und bei 116° schmilzt, polymerisirt;

[1] Kolbe, Ann. **45**, 44 (1843). — Rathke, Ann. **167**, 195 (1873). Ber. **21**, 2539 (1888). — Kern u. Sandoz, Jb. **1887**, 2545. — James, Journ. Soc. **51**, 268 (1887). — Klason, Ber. **20**, 2380, 2384 (1887). — Billeter u. Strohl, Ber. **21**, 102 (1888). — Bergreen, Ber. **21**, 337 (1888).

ganz reines Thiophosgen scheint diese Polymerisation nicht zu erleiden. Sowohl das Thiophosgen selbst wie auch sein Polymeres wird durch Erhitzen mit Aluminumchlorid in ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff verwandelt; dieselbe Zersetzung erleidet das Thiophosgen beim Erhitzen mit Salmiak auf 200°. Thiophosgen ist ein sehr reactionsfähiger Körper, der zur Herstellung vieler organischer Schwefelverbindungen benutzt werden kann; so kann man z. B. primäre Amine sehr glatt mit Hülfe von Thiophosgen in Senföle[1] verwandeln:

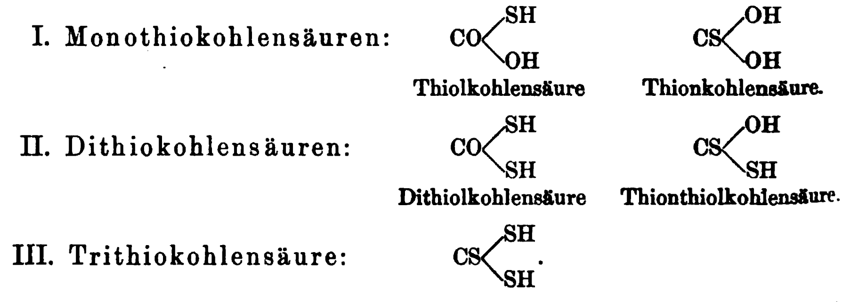
$$X{-}NH_2 + CSCl_2 = X{-}N{:}CS + 2\,HCl;$$

dieser Reaction entspricht auch die Bildung von Rhodanammonium bei der Einwirkung von Ammoniak auf Thiophosgen.

Den Carbonaten entsprechende Schwefelverbindungen (Salze und Ester der Thiokohlensäuren). Von dem Kohlensäurehydrat:

$$CO\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

kann man sich verschiedenartige entsprechende Schwefelverbindungen abgeleitet denken, je nachdem die Hydroxylsauerstoffatome oder das Carbonylsauerstoffatom oder sämmtliche Sauerstoffatome durch Schwefel vertreten werden. Zur Unterscheidung der einzelnen Schwefelungsstufen in den Benennungen sei eine vom Genfer Nomenclaturcongress (vgl. S. 1091 ff.) beschlossene Regel benutzt, nach welcher der einfach an Kohlenstoff gebundene Schwefel durch die Silbe „thiol“, der doppelt an Kohlenstoff gebundene Schwefel durch die Silbe „thion“ bezeichnet wird. Die einzelnen Möglichkeiten mit den sich so ergebenden Namen mögen zunächst zusammengestellt werden:



Diese Thiokohlensäuren sind in Form von Salzen oder Estern bekannt.

Thiolkohlensäure[2] HO·CO·SH existirt in Form ihrer neutralen Ester RO·CO·SR und in Form der Salze von sauren Estern RO·CO·SMe. Die Salze der sauren Ester — wie äthylthiolkohlensaures Kalium $C_2H_5{\cdot}O{\cdot}CO{\cdot}SK$ (lange, in

[1] Vgl. Billeter u. Steiner, Ber. **20**, 229 (1887).

[2] Debus, Ann. **75**, 129 (1850). — Chancel, J. pr. **53**, 178 (1851). — Bender, Ann. **148**, 137 (1868). — Salomon, J. pr. [2] **5**, 476 (1872); **6**, 433 (1873). — Otto u. Rössing, Ber. **19**, 1232 (1886).

Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln) — entstehen bei Einwirkung von Kohlensäure auf Mercaptide oder beim Einleiten von Kohlenoxysulfid in alkoholische Alkalien:

$$\left.\begin{array}{l} CO_2 + C_2H_5\cdot SK = \\ COS + C_2H_5\cdot OK = \end{array}\right\} CO\langle{}^{OC_2H_5}_{SK},$$

ferner durch Einwirkung von alkoholischen Alkalien auf Xanthogensäureester (vgl. S. 1050); werden sie mit einer Mineralsäure zersetzt, so zerfällt die in Freiheit gesetzte Alkylthiolkohlensäure sofort in Kohlenoxysulfid und Alkohol:

$$C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot SH = C_2H_5\cdot OH + COS.$$

— Die neutralen Ester — wie Thiolkohlensäureäthylester $C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$ (Siedepunkt 156°, spec. Gew. bei 18° 1·028) — entstehen durch Umsetzung von Chlorkohlensäureestern mit Mercaptiden:

$$C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot Cl + NaS\cdot C_2H_5 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5 + NaCl.$$

Thionkohlensäure HO·CS·OH. Der Diäthylester[1] $C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$ dieser Säure ist aus dem Aethylxanthogendisulfid $C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$, welches durch Einwirkung von Jod auf Kaliumxanthogenat entsteht, durch Zersetzung bei der Destillation erhalten worden; Siedepunkt: etwa 162°, spec. Gew. bei 19°: 1·341.

Dithiolkohlensäure[2] HS—CO—SH. Neutrale Ester dieser Säure sind durch Umsetzung von Chlorkohlenoxyd mit Natriummercaptiden:

$$COCl_2 + 2NaS\cdot C_2H_5 = CO(S\cdot C_2H_5)_2 + 2NaCl,$$

ferner durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Alkylrhodanide (S. 1017) erhalten; sie werden durch Erhitzen mit Wasser in Kohlensäure und Mercaptan, durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak in Carbamid und Mercaptan zerlegt. Der Diäthylester $C_2H_5S\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$ riecht knoblauchartig, siedet bei 196—197° und besitzt bei 23° das spec. Gew. 1·084.

Thionthiolkohlensäure[3] HO·CS·SH. Die sauren Ester dieser Säure mit an Sauerstoff gebundenem Alkylrest R·O·CS·SH werden **Xanthogensäuren** genannt, weil ihre Salze in Kupferlösungen einen gelben Niederschlag erzeugen (vgl. unten). Die Alkalisalze der Xanthogensäuren sind ausserordentlich leicht durch Vereinigung von Schwefelkohlenstoff mit Alkoholaten:

$$CS_2 + C_2H_5\cdot O\cdot Na = C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot SNa$$

darstellbar. So braucht man nur eine concentrirte Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff zu versetzen, um die schwach gelblichen, seidenglänzenden Nadeln des äthylxanthogensauren Kaliums massenhaft sich abscheiden zu sehen. Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung giebt mit

---

[1] Debus, Ann. **75**, 136 (1850). — Salomon, J. pr. [2] **6**, 441 (1873); **7**, 255 (1873).

[2] Schmitt u. Glutz, Ber. **1**, 166 (1868). — Salomon, J. pr. [2] **6**, 443 (1873); **7**, 255 (1873). — Seiffert, J. pr. [2] **31**, 464 (1885). — Schöne, J. pr. [2] **32**, 244 (1885).

[3] Zeise, Berz. Jb. **3**, 80 (1824); **16**, 302 (1837). — Pelouze u. Liebig, Ann. **19**, 260 (1836). — Couerbe, Berz. Jb. **17**, 332 (1838). — Sacc, Ann. **51**, 345 (1844). — Debus, Ann. **72**, 1 (1849); **75**, 121 (1850). — Chancel, J. pr. **53**, 113 (1851). — Hlasiwetz, Ann. **122**, 87 (1862). — Schmitt u. Glutz, Ber. **1**, 168 (1868). — Salomon, J. pr. [2] **6**, 445 (1873); **8**, 114 (1874). — Phipson, Compt. rend. **84**, 1459 (1877). — Fleischer u. Hankó, Ber. **10**, 1293 (1877).

Kupferoxyd zunächst einen schwarzbraunen Niederschlag, der rasch in das gelbe flockige xanthogensaure Kupferoxydul $Cu_2(C_3H_5OS_2)_2$ übergeht. Durch Zerlegung des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte erhält man die freie Aethylxanthogensäure als farbloses Oel, das schon bei 24° in Alkohol und Schwefelkohlenstoff zerfällt. Durch Umsetzung der Alkalixanthogenate mit Halogenalkylen erhält man die Xanthogensäureester oder neutralen Ester der Thionthiolkohlensäure.

$$C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot SK + Br \cdot C_2H_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5 + KBr,$$

welche im Gegensatz zu den Dithiolkohlensäureestern (S. 1049) durch Erhitzen mit Wasser in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Alkohol und Mercaptan, durch Einwirkung von Ammoniak in Mercaptan und Xanthogenamide $RO \cdot CS \cdot NH_2$ (S. 1065) gespalten werden. Der Diäthylester $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$ riecht knoblauchartig, siedet bei 200° und besitzt bei 19° das spec. Gew. 1·085.

Trithiokohlensäure[1] H_2CS_3. Die Alkalisalze dieser Säure entstehen, wenn Schwefelkohlenstoff bei gelinder Wärme in Lösungen der Schwefelalkalien aufgelöst wird:

$$CS_2 + Na_2S = Na_2CS_3;$$

ihre verdünnten wässrigen Lösungen scheiden an der Luft rasch Schwefel ab, indem sie Sauerstoff absorbiren und in Carbonate übergehen. Aus den Lösungen der Alkalisalze scheidet verdünnte Salzsäure die freie Trithiokohlensäure als rothbraunes, schweres, zersetzliches Oel ab. Die Ester der Trithiokohlensäure entstehen aus den Alkalisalzen durch Umsetzung mit Halogenalkylen, aus Mercaptiden durch Einwirkung von Thiophosgen. Der Aethylester $(C_2H_5)_2CS_3$ ist ein gelbes Oel und siedet bei 240°. Ueber Verwendung der trithiokohlensauren Salze zur Bekämpfung der Reblaus vgl. S. 1045.

Schwefelderivate der Chlorkohlensäureester[2]. Durch Umsetzung von Phosgen mit Mercaptanen können Chlorthiolkohlensäureester wie $Cl \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$, durch Umsetzung von Thiophosgen mit Alkoholen Chlorthionkohlensäureester wie $Cl \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$, durch Umsetzung von Thiophosgen mit Mercaptanen Chlorperthiokohlensäureester wie $Cl \cdot CS \cdot S \cdot C_2H_5$ gewonnen werden. Ueber Perchlorperthiokohlensäuremethylester $Cl \cdot CS \cdot S \cdot CCl_3$ vgl. S. 1047.

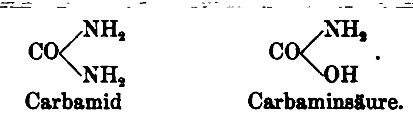
IV. Amide der Kohlensäure.

Von der Kohlensäure — als zweibasischer Säure — kann sowohl ein Amid wie eine Aminsäure abgeleitet werden:

---

[1] Berzelius, Pogg. **6**, 444 (1826). — Schweizer, J. pr. **32**, 254 (1844). — Cahours, Berz. Jb. **27**, 548 (1848). — Debus, Ann. **75**, 147 (1850). — Chancel, J. pr. **53**, 177 (1851). — Husemann, Ann. **123**, 66, 83 (1862); **126**, 269 (1863). — Sestini, Jb. **1871**, 262. — Salomon, J. pr. [2] **6**, 446 (1873). — Walker, Jb. **1874**, 235. — Vincent, Ann. ch. [5] **22**, 544 (1881). — Veley, Journ. Soc. **47**, 486 (1885). — Klason, Ber. **20**, 2385 (1887). — Nasini u. Scala, Ber. **20c**, 707 (1887).

[2] Salomon, J. pr. [2] **7**, 252 (1873). — Schöne, J. pr. [2] **30**, 416 (1885); **32**, 241 (1885). — Klason, Ber. **20**, 2384 (1887).



Carbamid Carbaminsäure.

Auch ein Imid erscheint denkbar:

$$CO = NH, \text{ Carbimid};$$

letzteres ist als desmotrope Form der Cyansäure (S. 1009 ff.) schon bebesprochen worden. Indem man sich Kohlensäurereste durch Imidgruppen verbunden denkt, gelangt man ferner zu Verbindungen, wie

$$NH\begin{cases}CO\cdot OH\\ CO\cdot OH\end{cases}, \qquad NH\begin{cases}CO\cdot NH_2\\ CO\cdot NH_2\end{cases} \text{ etc.}$$

Carbamid $NH_2\cdot CO\cdot NH_2$ ist eine Verbindung, welche für den thierischen Stoffwechsel von der allergrössten Bedeutung ist. Sie wurde 1773 im Harn entdeckt, findet sich in reichlicher Menge im Harn der Säugethiere und wird daher gewöhnlich **Harnstoff** genannt; Menschenharn enthält 1·5—3·7 $^0/_0$ Harnstoff; die per Tag von einem erwachsenen Menschen durchschnittlich abgesonderte Harnstoffmenge beträgt etwa 30 g. Auch andere thierische Flüssigkeiten[1] ausser dem Harne — Blut, Lymphe etc. — enthalten Harnstoff, wenn auch meist nur in geringer Menge; das Blut der Haifische[2] dagegen ist an Harnstoff ungefähr ebenso reich, wie der menschliche Harn. Der Harnstoff entsteht im Organismus aus den Eiweisskörpern[3], zum kleinen Theil durch directen Zerfall derselben, zum grössten Theil indirect aus ihren Spaltungsprodukten (vgl. S. 1052). Beim Säugethierorganismus (vgl. Harnsäure, S. 1083) ist er unter den stickstoffhaltigen Endprodukten des Stoffwechsels dasjenige, welches in grösster Menge gebildet wird; man kann daher die innerhalb einer gewissen Zeit ausgeschiedene Harnstoffquantität als Mass für den Verbrauch von stickstoffhaltigen Nahrungs- bezw. Körperbestandtheilen betrachten.

Harnstoff wurde 1828 von Wöhler[4] künstlich durch Umlagerung von cyansaurem Ammonium gewonnen:

$$CO:N\cdot NH_4 \text{ bezw. } CN\cdot O\cdot NH_4 \longrightarrow CO\begin{cases}NH_2\\ NH_2\end{cases};$$

das cyansaure Ammonium erleidet diese Umlagerung schon beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung auf dem Wasserbade. Die historische Bedeutung dieser Entdeckung ist schon aus der Einleitung (S. 1) bekannt:

[1] Wöhler, Ann. **58**, 98 (1846); **66**, 128 (1848). — Millon, Compt. rend. **26**, 121 (1848). — Städeler u. Frerichs, Jb. **1858**, 550; **1859**, 611. — Wurtz, Jb. **1859**, 611. — Poisseulle u. Gobley, Jb. **1859**, 612. — Lefort, Compt. rend. **62**, 190 (1866). — Vogel, Jb. **1867**, 932. — Rabuteau, Jb. **1873**, 877. — Piccard, Compt. rend. **87**, 533, 993 (1878).

[2] W. v. Schröder, Ztschr. f. physiol. Chem. **14**, 576 (1890).

[3] Näheres über die Entstehung des Harnstoffs im Organismus vgl. in Bunge's Lehrb. d. physiol. u. pathol. Chem. (Leipzig, 1889), S. 282—290.

[4] Pogg. **12**, 253 (1828).

die erste „Synthese“ einer vom Organismus erzeugten organischen Verbindung war damit gelungen.

Andere später aufgefundene synthetische Bildungsweisen illustriren besonders deutlich die constitutionellen Beziehungen des Harnstoffs zur Kohlensäure (vgl. auch S. 1061). Harnstoff bildet sich durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Ammoniak[1]:

$$COCl_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2HCl$$

— und zwar besonders glatt, wenn man zunächst durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Phenolnatrium $C_6H_5 \cdot ONa$ das Diphenylcarbonat $CO(O \cdot C_6H_5)_2$ darstellt und letzteres bei Wasserbadwärme mit trockenem Ammoniakgas behandelt[2]. Ebenso kann er leicht aus Kohlenoxysulfid durch Einwirkung auf Ammoniak erhalten werden[3]:

$$COS + 2NH_3 = CO\begin{cases}NH_2 \\ S \cdot NH_4\end{cases} = CO\begin{cases}NH_2 \\ NH_2\end{cases} + H_2S.$$

Cyanamid (vgl. S. 1022) geht durch Wasseranlagerung unter dem Einfluss concentrirter Mineralsäuren in Harnstoff über[4].

Durch physiologische Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass höchstwahrscheinlich bei der Harnstoffbildung im Organismus als Vorstufe des Harnstoffs kohlensaures bezw. carbaminsaures Ammonium auftritt; es erscheint mit Rücksicht auf diesen Befund wichtig, dass man durch Elektrolyse einer Lösung der genannten Ammoniumsalze mit Wechselströmen oder auch bei Gegenwart von Platinmohr mit gleichgerichteten Strömen Harnstoff in geringen Mengen erhält[5]. Aus carbaminsaurem Ammonium bildet er sich auch beim Erhitzen im Rohr[6] auf 130—140°.

Im Organismus stellen die Eiweisskörper in erster Linie das Rohmaterial für die Harnstoffbildung dar. Es ist daher von Interesse, dass auch ausserhalb des Organismus die Abspaltung von Harnstoff aus Eiweisskörpern ausführbar ist[7]; aus Caseïn und anderen Eiweisskörpern erhält man durch Kochen mit concentrirter Salzsäure und etwas Zinnchlorür das Lysatinin $C_6H_{13}N_3O_2$ (vgl. S. 1078) — eine Base, welche nun beim Kochen mit Barytwasser Harnstoff liefert (vgl. auch die Bildung von Guanidin durch Oxydation von Eiweiss, S. 1068).

Darstellung des Harnstoffs aus Harn[8]. Man dampft Harn stark ein, fügt nach dem Erkalten starke Salpetersäure zu und erhält so einen Niederschlag von

[1] NATANSON, Ann. 98, 287 (1856). — NEUBAUER u. KERNER, Ann. 101, 344 (1857). — BOUCHARDAT, Compt. rend. 69. 961 (1869).

[2] HENTSCHEL, Ber. 17, 1286 (1884).

[3] E. SCHMIDT, Ber. 10, 191 (1877).

[4] CANNIZZARO u. CLOËZ, Ann. 78, 230 Anm. (1851). — BAUMANN, Ber. 6. 1373 (1873).

[5] DRECHSEL, J. pr. [2] 22, 481 (1880). Jb. 1886, 279. — Vgl. auch MILLOT, Compt. rend. 101, 432 (1885); 103, 153 (1886).

[6] BASAROW, J. pr. [2] 1, 283 (1870). — BOURGEOIS, Bull. [3] 7, 48 Anm. (1892).

[7] DRECHSEL, Ber. 23, 3096 (1890).

[8] Vgl. BERZELIUS, Pogg. 18, 84 (1830). — MILLON, Ann. ch. [3] 8, 235 (1843). — ROUSSIN, Jb. 1859, 612. — DE LUNA, Jb. 1860, 580.

salpetersaurem Harnstoff; das Harnstoffnitrat wird durch Krystallisation gereinigt, darauf in warmer wässriger Lösung mit Bariumcarbonat zersetzt; man dampft nun das Gemisch zur Trockne und extrahirt aus dem Rückstand den Harnstoff durch Alkohol.

Darstellung des Harnstoffs aus Ammoniumcyanat. Man löst Kaliumcyanat (vgl. S. 1010) und die äquivalente Menge Ammoniumsulfat in Wasser, verdampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Man braucht indess nicht von reinem Kaliumcyanat auszugehen, sondern kann direct Lösungen benutzen, wie sie nach Oxydation von Cyankalium resultiren — z. B. die Lösung der Schmelze von Cyankalium mit Bleioxyd oder eine unter Eiskühlung mit Kaliumpermanganat oxydirte Cyankaliumlösung[1].

Harnstoff krystallisirt aus Wasser in langen, flachen, dem Kalisalpeter ähnlichen Prismen, ist in Wasser sehr leicht, auch in Alkohol leicht löslich. Er schmilzt[2] bei 132—133°. Im Vacuum sublimirt[3] er reichlich unzersetzt zwischen 120° und 130°. Bei höherem Erhitzen[4] unter gewöhnlichem Druck wird er unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäure, Biuret (vgl. S. 1056) und Cyanursäure (S. 1030) zersetzt.

Durch Kochen mit Alkalien oder mit Säuren wird Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak gespalten. Durch Behandlung mit unterbromigsaurem Alkali oder mit salpetriger Säure[5] zerfällt er in Kohlensäure und Stickstoff:

$$CO(NH_2)_2 + 3NaBrO = CO_2 + N_2 + 2H_2O + 3NaBr$$
$$CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 = CO_2 + 2N_2 + 3H_2O.$$

Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali liefert Harnstoff reichliche Mengen von Kaliumcyanat[6].

Harnstoff tritt mit Säuren, Basen und Salzen zu Verbindungen[7] zusammen, von denen einige für seine Erkennung und Abscheidung sehr geeignet sind.

Das Harnstoffnitrat $CON_2H_4.HNO_3$ wird sehr häufig zur Abscheidung des Harnstoffs benutzt; es bildet glänzende Täfelchen, ist in Wasser wenig löslich, namentlich aber in Salpetersäure schwer löslich. — Das Oxalat $2CON_2H_4.C_2H_2O_4$ kann infolge seiner Schwerlöslichkeit (1 : 28 Th. Wasser von 15°) für denselben Zweck dienen. — In sehr verdünnter Lösung giebt Harnstoff mit Quecksilberoxydnitrat einen körnigen weissen Niederschlag der Verbindung $2CON_2H_4.Hg(NO_3)_2.3HgO$. — Säurefreie Palladiumchlorürlösung fällt aus Harnstofflösung einen bräunlichgelben krystallinischen Niederschlag $2CON_2H_4.PdCl_2$.

---

[1] Baudrimont, Jb. 1880, 393. — Volhard, Ann. 259, 377 (1890).
[2] Lubavin, Ber. 3, 303 (1870). — Reissert, Ber. 23, 2244 (1890).
[3] Bourgeois, Bull. [3] 7, 45 (1892).
[4] Vgl. Wöhler, Pogg. 15, 619 (1829). — Wiedemann, Ann. 68, 325 (1848).
[5] Vgl. Emmerling, Jb. 1886, 547.
[6] Vgl. Emich, Monatsh. 10, 331 (1889).
[7] Berzelius, Pogg. 18, 86 (1830). — Regnault, J. pr. 16, 285 (1839). — Erdmann u. Krutzsch, J. pr. 25, 506 (1842). — Werther, J. pr. 35, 51 (1845). — Liebig, Ann. 85, 289 (1853). — Dessaignes, Jb. 1854, 677. — Marignac, Jb. 1855, 729. — Hlasiwetz, Jb. 1856, 698. — Neubauer u. Kerner, Ann. 101, 337 (1857). — Loschmidt, Jb. 1865, 656. — Schmeltzer u. Birnbaum, Ztschr. Chem. 1869, 206. — Drechsel, J. pr. [2] 20, 469 (1879).

Für physiologische Untersuchungen ist es von Wichtigkeit, den **Harnstoff quantitativ** bestimmen zu können. Für diesen Zweck sind mehrere Methoden[1] ausgearbeitet und eingehend geprüft worden. Die BUNSEN'sche Methode gründet sich darauf, dass Harnstoff beim Erhitzen mit alkalischer Chlorbariumlösung im Rohr auf etwa 230° in Kohlensäure und Ammoniak gespalten wird; diese beiden Spaltungsprodukte können nun nach den gewöhnlichen analytischen Methoden bestimmt werden. Das Verfahren von KNOP-HÜFNER[2] gründet sich auf die S. 1053 erwähnte Zersetzung des Harnstoffs durch unterbromigsaures Alkali; der dadurch entwickelte Stickstoff wird — in besonders für diesen Zweck construirten Apparaten — volumetrisch bestimmt.

Alkylderivate des Carbamids sind in grosser Zahl dargestellt. Analog der WÖHLER'schen Harnstoffsynthese kann man Monalkylderivate und unsymmetrische Dialkylderivate durch Umlagerung der Cyanate von Aminen in der Wärme gewinnen:

$$CONH.NH_2(C_2H_5) = CO\begin{cases} NH_2 \\ NH\cdot C_2H_5 \end{cases}$$

$$CONH.NH(C_2H_5)_2 = CO\begin{cases} NH_2 \\ N(C_2H_5)_2 \end{cases}.$$

Aus den Isocyansäureestern (S. 1012) können durch Addition von Ammoniak Monalkylderivate, von primären und secundären Aminen symmetrische Dialkylderivate und Trialkylderivate, durch Einwirkung von Wasser symmetrische Dialkylderivate des Harnstoffs erhalten werden. Durch Einwirkung von Phosgen auf secundäre Amine kann man endlich tetralkylirte Carbamide darstellen:

$$COCl_2 + NH(CH_3)_2 = CO\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ N(CH_3)_2 \end{cases} + 2\,HCl.$$

Alkylirte Harnstoffe, welche keine primäre Amidgruppe mehr enthalten, können in der Regel unzersetzt destillirt werden; mit der Anzahl der eingetretenen Alkylreste fällt der Siedepunkt. Aus den alkylirten Harnstoffen, welche Imidgruppen enthalten, entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosoharnstoffe, z. B. $CO\begin{cases} N(NO)\cdot C_2H_5 \\ NH_2 \end{cases}$, welche zu Hydrazinharnstoffen (Semicarbazide), z. B. $CO\begin{cases} N(NH_2)\cdot C_2H_5 \\ NH_2 \end{cases}$ reducirt werden können (Darstellungsmethode der Hydrazine, vgl. S. 248—249). Manche Harnstoffabkömmlinge lassen sich auch durch Behandlung mit wasserfreier Salpetersäure in Nitroderivate[3] überführen, welche die Nitrogruppe an Stickstoff gebunden enthalten und durch Spaltung Nitroamine (vgl. S. 239) liefern, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_2-NH \\ | \\ CH_2-NH \end{matrix}\!\!>CO \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-N-NO_2 \\ | \\ CH_2-N-NO_2 \end{matrix}\!\!>CO \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-NH\cdot NO_2 \\ | \\ CH_2-NH\cdot NO_2 \end{matrix}.$$

Methylharnstoff[4—6] $CO(NH_2)(NH\cdot CH_3)$ krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 101—102°. — Symmetrischer Dimethylharnstoff[4,6] $CO(NH\cdot CH_3)_2$ schmilzt bei

[1] Näheres darüber vgl. in VORTMANN's Anleitung z. chem. Analyse org. Stoffe (Leipzig u. Wien 1891), S. 355—359.

[2] Vgl. dazu LUTHER, Ztschr. f. physiol. Chem. **13**, 500 (1889).

[3] Vgl. FRANCHIMONT u. KLOBBIE, Rec. trav. chim. **7**, 236 (1888).

[4] WURTZ, Répert. chimie pure **4**, 199 (1862).

[5] A. W. HOFMANN, Ber. **14**, 2734 (1881). — v. BRÜNING, Ann. **253**, 5 (1889).

[6] FRANCHIMONT, Rec. trav. chim. **3**, 216 (1884).

99·5—102·5°, siedet bei 268—273°. — Unsymmetrischer Dimethylharnstoff[1,2] $CO(NH_2)(N[CH_3]_2)$ schmilzt bei 180°, schmeckt süss und liefert durch Behandlung mit Salpetersäure Nitrodimethylamin $NO_2\cdot N(CH_3)_2$. — Trimethylharnstoff[1] $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$ schmilzt bei 75·5° und siedet bei 232°. — Tetramethylharnstoff[1,3] $CO\{N(CH_3)_2\}_2$ ist flüssig, siedet bei 177° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 0·972.

Aethylharnstoff[4,5] $NH_2\cdot CO\cdot NH(C_2H_5)$ schmilzt bei 92° und ist in Wasser sehr leicht löslich. — Symmetrischer Diäthylharnstoff[4,6] $(C_2H_5)NH\cdot CO\cdot NH(C_2H_5)$ schmilzt bei 108—110°, siedet bei 263°. — Unsymmetrischer Diäthylharnstoff[2,7] $NH_2\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$ schmilzt bei 74° und schmeckt süss. — Triäthylharnstoff[4,8] $(C_2H_5)NH\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$ schmilzt bei 63° und siedet bei 223°. — Tetraäthylharnstoff[9] $(C_2H_5)_2N\cdot CO\cdot N(C_2H_5)_2$ ist flüssig, riecht pfeffermünzartig, siedet zwischen 210° und 215° und ist in Wasser unlöslich.

Als Beispiel für die **Acylderivate des Carbamids (Ureïde)** seien hier die Acetylderivate[10] erwähnt. Acetylharnstoff $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ kann durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Harnstoff und durch Vereinigung von Acetylisocyanat (S. 1013—1014) mit Ammoniak gewonnen werden und schmilzt bei 214°. Symmetrischer Diacetylharnstoff $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ entsteht durch Vereinigung von Acetylisocyanat mit Acetamid und schmilzt bei 152—153°.

Durch Einwirkung von Brom auf Säureamide $C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot NH_2$ in alkalischer Lösung erhält man Harnstoffderivate, welche in die eine Amidgruppe einen Alkylrest C_nH_{2n+1}, in die andere einen Säureest $C_nH_{2n+1}\cdot CO—$ eingefügt enthalten, z. B. Methylacetylharnstoff $CH_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ (Schmelzpunkt 180°) aus Acetamid. Dieser eigenthümliche Process ist schon S. 371 besprochen und erklärt worden.

Wenn Harnstoff sich mit mehrwerthigen Säuren combinirt, so können, indem beide Amidgruppen eines Harnstoffmolecüls mit einem Säureradical reagiren, Verbindungen entstehen, welche einen cyclischen Atomcomplex enthalten:

$$CO\left\langle\begin{array}{l}NH-CH_2\\ \quad\;\;|\\ NH-CO\end{array}\right. ,\quad CO\left\langle\begin{array}{l}NH-CO\\ NH-CO\end{array}\right\rangle CH(OH),\quad CO\left\langle\begin{array}{l}NH-CO\\ \quad\;\;|\\ NH-CO\end{array}\right. \text{ etc.}$$

Glykolylharnstoff — Tartronylharnstoff — Oxalylharnstoff.

Diese Verbindungen, welche wegen ihrer Beziehungen zur Harnsäure und anderen physiologisch interessanten Körpern wichtig sind, können unter der Bezeichnung „cyclische Ureïde“ zusammengefasst werden. Sie werden später (S. 1072 ff.) im Zusammenhang mit der Harnsäuregruppe besprochen werden, gleichzeitig auch die durch Wasseraufnahme daraus entstehenden Verbindungen mit offener Kette, wie

$$CO\left\langle\begin{array}{l}NH-CH_2\\ \qquad\;\;|\\ NH_2\;\;CO\cdot OH\end{array}\right. \qquad CO\left\langle\begin{array}{l}NH-CO\\ \qquad\;\;|\\ NH_2\;\;CO\cdot OH.\end{array}\right.$$

[1] Franchimont, Rec. trav. chim. **3**, 216 (1884).
[2] v. d. Zande, Rec. trav. chim. **8**, 222 (1889).
[3] Michler u. Escherich, Ber. **12**, 1164 (1879).
[4] Wurtz, Répert. chimie pure **4**, 199 (1862).
[5] Leuckart, J. pr. [2] **21**, 10 (1880).
[6] Limpricht u. Habich, Ann. **109**, 106 (1859). — v. Zotta, Ann. **179**, 101 (1875). — E. Fischer, Ann. **199**, 283 (1879).
[7] Franchimont, Rec. trav. chim. **2**, 122 (1883).
[8] A. W. Hofmann, Jb. **1862**, 334.
[9] Michler, Ber. **8**, 1665 (1875). — Wallach, Ann. **214**, 275 (1882).
[10] Zinin, Ann. **92**, 405 (1854). — Moldenhauer, Ann. **94**, 100 (1855). — E. Schmidt, J. pr. [2] **5**, 63 (1872). — Mertens, J. pr. [2] **17**, 16 (1878). — Behrend, Ann. **229**, 29 (1885). — Scholl, Ber. **23**, 3513, 3515 (1890).

Biuret[1] $NH\left\langle\begin{matrix}CO-NH_2\\CO-NH_2\end{matrix}\right.$ kann als primär-secundäres Amid der **Kohlensäure** aufgefasst werden. Es entsteht aus Harnstoff:

$$2CO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. = NH\left\langle\begin{matrix}CO-NH_2\\CO-NH_2\end{matrix}\right. + NH_3$$

in reichlicher Menge, wenn man Harnstoff für sich einige Zeit auf 150—160° erhitzt (vgl. S. 1030) oder mit Phosphortrichlorid auf dem Wasserbade erwärmt; auch durch Einwirkung von Cyansäure auf Harnstoff in wässriger Lösung wird Biuret gebildet. Es krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. H_2O in langen Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei etwa 190°, löst sich bei 15° in 65 Th., bei Siedehitze in 2·2 Th. Wasser. Bei höherem Erhitzen zersetzt es sich unter Entwickelung von Ammoniak und Hinterlassung von Cyanursäure (vgl. S. 1053). In alkalischer Lösung giebt Biuret mit Kupfersulfat eine charakteristische, zwiebelrothe bis violettrothe Färbung; diese sogenannte „Biuretreaction" zeigen auch gewisse Eiweisskörper nach dem Erwärmen mit Alkalien (vgl. ferner S. 1069, 1070).

Hydroxylharnstoff[2] $NH_2\cdot CO\cdot NH(OH)$ — aus Cyansäure und Hydroxylamin — bildet kleine Nadeln, schmilzt bei 128—130°.

Cyanharnstoff oder **Carbamincyamid**[3] $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CN$ (Amidodicyansäure) entsteht aus Cyanguanidin (Dicyandiamid, vgl. S. 1069) durch Kochen mit Barytwasser; die Verbindung ist eine starke einbasische Säure, die Carbonate zerlegt; ihr Kaliumsalz entsteht durch directe Vereinigung von Cyanamid mit Kaliumcyanat in wässriger Lösung:

$$CO:NH + NH_2\cdot CN = CO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH\cdot CN\end{matrix}\right.;$$

beim gelinden Erwärmen mit starken Mineralsäuren geht Carbamincyamid in Biuret über:

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH\cdot CN\end{matrix}\right. + H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}\right.$$

— eine Reaction, welche dem Uebergang der Nitrile in Säureamide entspricht (vgl. S. 297, 367). — Alkylirte Carbamincyamide[4] erhält man in Form ihrer Natriumsalze durch Einwirkung von Natriumcyanamid auf Isocyansäureester, z. B.:

$$CO:N\cdot C_2H_5 + NHNa\cdot CN = CO\left\langle\begin{matrix}NH\cdot C_2H_5\\NNa\cdot CN.\end{matrix}\right.$$

In dem Verhältniss, wie zu einem primären Amin die entsprechende Hydrazoverbindung und Azoverbindung (vgl. Bd. II), stehen zu dem Carbamid die Verbindungen:

---

[1] Wiedemann, Ann. **68**, 324 (1848). — Finkh, Ann. **124**, 331 (1862). — Baeyer, Ann. **130**, 154 (1864). — Huppert u. Dogiel, Ztschr. Chem. **1867**, 691. — A. W. Hofmann, Ber. **4**, 262 (1871). — Bonné u. Goldenberg, Ber. **7**, 287 (1874). — Weith, Ber. **10**, 1743 (1877). — Drechsel, J. pr. [2] **20**, 474 (1879).

[2] Dresler u. Stein, Ann. **150**, 242 (1869). — Hodges, Ann. **182**, 214 (1876).

[3] Hallwachs, Ann. **153**, 293 (1869). — Baumann, Ber. **8**, 708 (1875).

[4] Wunderlich, Ber. **19**, 448 (1886). — Hecht, Ber. **25**, 820 (1892).

Hydrazodicarbonamid[1,3] $CO\langle^{NH_2}_{NH\cdot NH}$ $^{NH_2}\rangle CO$ (Hydrazoformamid) und

Azodicarbonamid[2,3] $CO\langle^{NH_2}_{N:N}$ $^{NH_2}\rangle CO$ (Azoformamid).

Das Hydrazodicarbonamid entsteht durch Einwirkung von Salzen des Diamids auf Kaliumcyanat; die Reaction:

$$CONH.NH_2\cdot NH_2.CONH = CO\langle^{NH_2}_{NH\cdot NH}{}^{NH_2}\rangle CO$$

entspricht durchaus der Harnstoffbildung aus Ammoniumcyanat (S. 1051); die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 244—245° und ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser etwas leichter löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert sie das Azodicarbonamid, welches auch aus dem salpetersauren Azodicarbonamidin $NH_2\cdot C(:NH)\cdot N:N\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (vgl. S. 1071) durch Kochen in wässriger Lösung entsteht; dasselbe ist ein orangerothes, krystallinisches Pulver, sehr schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser; beim Erhitzen wird es bei 180—200° unter Entwickelung von Ammoniak weiss und hinterlässt hauptsächlich Cyanursäure; durch Reduction mit Schwefelwasserstoff, auch durch Kochen mit concentrirter Salzsäure oder mit Sodalösung geht es in Hydrazodicarbonamid über.

Carbaminsäure $OH\cdot CO\cdot NH_2$ ist zwar als freie Säure nicht bekannt, wohl aber in Form von Salzen, Estern und Chloriden. Unter ihren Salzen[4] (Carbamaten) ist das Ammoniumsalz $NH_4\cdot O\cdot CO\cdot NH_2$ wichtig, da es das directe Einwirkungsprodukt von Kohlensäure auf Ammoniak darstellt:

$$CO_2 + 2NH_3 = CO\langle^{O\cdot NH_4}_{NH_2}$$

und daher einen Bestandtheil des käuflichen Ammoniumcarbonats ausmacht, welch' letzteres in der Regel durch Sublimation eines Gemisches von Ammoniumsulfat mit Calciumcarbonat bereitet wird, sich also durch Vereinigung von Ammoniakdämpfen mit Kohlensäure bildet; zur Darstellung des Ammoniumcarbamats leitet man zweckmässig Ammoniak und Kohlensäure gleichzeitig in abgekühlten, absoluten Alkohol, das Salz scheidet sich dann als Krystallpulver ab. Die wässrige verdünnte Lösung des carbaminsauren Ammoniums giebt mit verdünnter Chlorcalciumlösung keinen Niederschlag und unterscheidet sich dadurch von einer Ammoniumcarbonatlösung; doch geht das carbaminsaure Ammonium in wässriger Lösung bald theilweise in kohlensaures Salz über. Durch Mineralsäuren wird das Salz zu Kohlensäure und Ammoniak zersetzt:

[1] Thiele, Ann. **270**, 44 (1892). — Curtius u. Finger, Ber. **26**, 405 (1893).

[2] Thiele, Ann. **270**, 42 (1892), vgl. Berichtigung S. 383.

[3] Thiele, Ann. **271**, 127 (1892).

[4] Divers, Jb. **1870**, 265. — Basaroff, J. pr. [2] **1**, 283 (1870). — Drechsel, J. pr. [2] **11**, 329 (1875); **12**, 417 (1875); **16**, 180 (1877). — Mulder, Rec. trav. chim. **6**, 173 (1887).

$$CO\langle^{O\cdot NH_4}_{NH_2} + 2HCl = CO_2 + 2NH_4Cl;$$

das feste Salz zerfällt schon bei etwa 60° in Ammoniak und Kohlensäure, durch Erhitzen im Rohr auf 130—140° liefert es reichlich Harnstoff (vgl. S. 1052).

Carbaminsäurechlorid[1] $Cl\cdot CO\cdot NH_2$ (Harnstoffchlorid) wird durch Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas über cyansaure Salze (also durch Vereinigung von Chlorwasserstoff mit Cyansäure) oder besser durch Ueberleiten von Phosgen über erhitzten Salmiak (S. 1041) gewonnen. Es stellt unter gewöhnlichen Umständen eine farblose Flüssigkeit dar, wird aber zuweilen auch in prächtigen derben Krystallen erhalten, besitzt einen äusserst heftigen Geruch und kann bei 61—62° theilweise überdestillirt werden, indem es sich in Cyansäure und Chlorwasserstoff spaltet, die sich wieder zu Carbaminsäurechlorid vereinigen, geht dabei aber zum grössten Theil unter Abspaltung von Salzsäure in Cyamelid (S. 1010) über; auch bei mittlerer Temperatur verwandelt es sich nach kurzer Zeit unter Salzsäureverlust in Cyamelid. Durch Wasser wird es in heftiger Reaction zu Salmiak und Kohlensäure umgesetzt, auf Amine wirkt es unter Bildung von Harnstoffen, auf Alkohole, wenn letztere im Ueberschuss angewendet werden, unter Bildung von Urethanen:

$$NH_2\cdot CO\cdot Cl + OH\cdot CH_3 = NH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH_3 + HCl,$$

während umgekehrt überschüssiges Carbaminsäurechlorid mit Alkoholen Allophansäureester entstehen lässt:

$$2NH_2\cdot CO\cdot Cl + OH\cdot CH_3 = NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot CH_3 + 2HCl.$$

Alkylirte Carbaminsäurechloride[2] $Cl\cdot CO\cdot NHR$ entstehen durch Einwirkung von Phosgen auf die Chlorhydrate von Aminen in der Wärme (vgl. S. 1012); sie sieden unter Zerfall in Chlorwasserstoff und Isocyansäureester, und die beiden Componenten vereinigen sich wieder in der Vorlage mit einander; durch Destillation über Kalk liefern sie Isocyansäureester. Methylcarbaminsäurechlorid $Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$ bildet blättrige Krystalle, schmilzt bei ca. 90° und siedet bei 93—94°; Aethylcarbaminsäurechlorid $Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$ ist flüssig, siedet bei 95°. Dimethylcarbaminsäurechlorid[3] $Cl\cdot CO\cdot N(CH_3)_2$ entsteht durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylamin, ist flüssig und siedet bei 165°.

Die **Carbaminsäureester** $RO\cdot CO\cdot NH_2$ werden gewöhnlich **Urethane** genannt. Sie können durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäureester oder Chlorkohlensäureester:

$$CO(O\cdot C_2H_5)_2 + NH_3 = CO(NH_2)(O\cdot C_2H_5) + C_2H_5\cdot OH,$$

durch Vereinigung von Cyansäure mit Alkoholen:

$$CO:NH + C_2H_5\cdot OH = CO(NH_2)(O\cdot C_2H_5),$$

durch Erhitzen von Harnstoff mit Alkoholen:

---

[1] WÖHLER, Ann. **45**, 357 (1843). — GATTERMANN u. G. SCHMIDT, Ann. **244**, 30 (1887).

[2] HABICH u. LIMPRICHT, Ann. **109**, 107 (1859). — GAL, Bull. **6**, 435 (1866). — GATTERMANN u. SCHMIDT, Ber. **20**, 118 (1887). Ann. **244**, 34, 36 (1887).

[3] MICHLER u. ESCHERICH, Ber. **12**, 1162 (1879).

$$CO(NH_2)_2 + C_2H_5 \cdot OH = CO(NH_2)(O \cdot C_2H_5) + NH_3,$$

durch Einwirkung von Carbaminsäurechlorid auf Alkohole (vgl. S. 1058) gewonnen werden. Ersetzt man in diesen Reactionen das Ammoniak durch Amine oder die Cyansäure durch Isocyansäureester, so gelangt man zu Urethanen, welche auch am Stickstoff alkylirt sind, z. B.:

$$Cl \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + NH_2 \cdot C_2H_5 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + HCl$$
$$CO : N \cdot C_2H_5 + OH \cdot C_2H_5 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5.$$

— Die Urethane sieden unzersetzt; diejenigen, welche eine primäre Amidgruppe enthalten, sind gut krystallisirbare Verbindungen, während die am Stickstoff alkylirten Urethane flüssig sind. Die am Stickstoff nicht alkylirten Urethane werden bei der Einwirkung von alkoholischem Kali unter Bildung von Kaliumcyanat zersetzt[1]. Die am Stickstoff monoalkylirten Urethane können durch salpetrige Säure in Nitrosoderivate[2] wie $CH_3 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$, übergeführt werden, welche durch kaltes wässriges Ammoniak unter Abspaltung von Alkohol und Stickstoff zersetzt werden:

$$CH_3 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 + NH_3 = \underbrace{CH_3 \cdot NH \cdot NO}_{CH_3(OH) + N_2} + NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5;$$

durch Behandlung mit wasserfreier Salpetersäure liefern diese Urethane Nitroderivate[3] wie $CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$, welche durch Ammoniak in beständige Nitroamine (S. 239) und Urethane gespalten werden:

$$CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot O \cdot CH_3 + NH_3 = CH_3 \cdot NH(NO_2) + NH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_3;$$

die gleichen Nitroderivate entstehen aus den dialkylirten Urethanen durch Behandlung mit Salpetersäure[4], indem ein Alkylrest abgespalten wird, z. B. $CH_3 \cdot N(NO_2) \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ aus $(CH_3)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$.

Carbaminsäureäthylester[5] oder gewöhnliches Urethan $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH_2$ bildet Blättchen, schmilzt bei 50—51°, siedet bei 184° und ist in Wasser sehr leicht löslich; eine ätherische Urethanlösung löst Natrium unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung der Natriumverbindung $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NHNa$ auf. — Aethylcarbaminsäureäthylester[6] $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ siedet bei 174—175° und besitzt bei 21° das spec. Gew. 0·986.

[1] ARTH, Compt. rend. **98**, 521 (1884). Bull. **41**, 334 (1884).

[2] KLOBBIE, Rec. trav. chim. **9**, 134 (1890).

[3] FRANCHIMONT u. KLOBBIE, Rec. trav. chim. **7**, 343 (1888). — THOMAS, Rec. trav. chim. **9**, 70 (1890).

[4] FRANCHIMONT u. KLOBBIE, Rec. trav. chim. **8**, 298 (1889).

[5] DUMAS, Ann. **10**, 284 (1834). — LIEBIG u. WÖHLER, Ann. **54**, 370 (1845); vgl. auch LIEBIG, Ann. **58**, 260 (1846). — CAHOURS, Ann. **56**, 266 (1845). — WURTZ, Ann. **60**, 264 (1846); **79**, 286 (1851). — NATANSON, Ann. **98**, 287 (1856). — CLOËZ, Ann. **104**, 323 (1857). — BUNTE, Ann. **151**, 181 (1869). — A. W. HOFMANN, Ber. **4**, 268 (1871). — GATTERMANN u. BREITHAUPT, Ann. **244**, 40 (1887). — MULDER, Rec. trav. chim. **6**, 169 (1887). — F. KRAFT, Ber. **23**, 2785 (1890). — M. JAFFÉ, Ztschr. f. physiol. Chem. **14**, 395 (1890).

[6] WURTZ, Jb. **1854**, 565. — SCHREINER, J. pr. [2] **21**, 184 (1879).

Auch die **Imidodicarbonsäure** $NH<\begin{matrix}CO\cdot OH\\CO\cdot OH\end{matrix}$ ist in Gestalt von Derivaten bekannt. Ihre neutralen Ester[1] entstehen durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf die Natriumderivate der Urethane (vgl. S. 1059), z. B.:

$$C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot NHNa + Cl\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5 = NaCl + C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5;$$

der Diäthylester $NH\{CO\cdot O\cdot C_2H_5\}_2$ schmilzt bei 50° und siedet bei 215°. Ihr halbseitiges Amid wird als Allophansäure bezeichnet, während ihr vollständiges Amid in dem schon beschriebenen Biuret (S. 1056) vorliegt:

$$NH<\begin{matrix}CO\cdot OH\\CO\cdot OH\end{matrix} \qquad NH<\begin{matrix}CO\cdot NH_2\\CO\cdot OH\end{matrix} \qquad NH<\begin{matrix}CO\cdot NH_2\\CO\cdot NH_2\end{matrix}.$$

Imidodicarbonsäure Allophansäure Biuret

Die Allophansäure ist in freiem Zustand nicht beständig, sondern zerfällt sofort in Kohlensäure und Harnstoff; ihre Salze[2] können durch Verseifung der Ester erhalten werden. Die Allophansäureester[3] $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot OR$ entstehen leicht durch Einwirkung von Cyansäuredämpfen auf Alkohole:

$$CONH + C_2H_5\cdot OH = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH_2,$$
$$CONH + C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH_2 = C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2,$$

sowie durch Einwirkung von Carbaminsäurechlorid auf Alkohole (vgl. S. 1058) und liefern beim Erhitzen mit Ammoniak Biuret; Allophansäureäthylester $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5$ bildet kleine Nadeln, schmilzt bei 190—191° und ist in kaltem Wasser kaum löslich.

Azodicarbonsäure[4] $OH\cdot CO\cdot N:N\cdot CO\cdot OH$ (Azoameisensäure) entsteht in Form ihres Kaliumsalzes aus ihrem S. 1057 beschriebenen Amid (Azodicarbonamid) durch Verseifen mit kalter concentrirter Kalilauge. Das Kaliumsalz bildet gelbe Nädelchen; wenig über 100° zersetzt es sich unter Verpuffung, wobei Kaliumcarbonat zurückbleibt, Stickstoff und Kohlenoxyd entweicht; seine wässrige, anfangs gelbe Lösung ist sehr unbeständig und ist bei Sommertemperatur schon nach 1—2 Minuten unter lebhafter Stickstoffentwickelung entfärbt; die Lösung enthält dann Kaliumcarbonat und Diamid:

---

[1] Franchimont u. Klobbie, Rec. trav. chim. **8**, 294 (1889). — Klobbie, Rec. trav. chim. **9**, 141 (1890). — F. Kraft, Ber. **23**, 2786 (1890).

[2] Liebig u. Wöhler, Ann. **59**, 291 (1846).

[3] Liebig u. Wöhler, Pogg. **20**, 396 (1830). — Richardson, Ann. **23**, 138 (1837). — Debus, Ann. **82**, 256 (1852). — Hlasiwetz u. Grabowsky, Ann. **134**, 117 (1865). Saytzew, Ann. **135**, 231 (1865). — Huppert u. Dogiel, Ztschr. Chem. **1867**, 691. — Wilm u. Wischin, Ann. **147**, 155 (1868). — A. W. Hofmann, Ber. **4**, 262 (1871). — Amato, Jb. **1873**, 749. — Wilm, Ann. **192**, 243 (1878). — Gattermann u. Breithaupt, Ann. **244**, 38 (1887).

[4] Thiele, Ann. **271**, 130 (1892).

$$2K_2C_2N_2O_4 + 2H_2O = 2K_2CO_3 + N_2H_4 + 2CO_2 + N_2;$$

viel beständiger wird die Lösung durch Zusatz von ätzendem Alkali. Auf keine Weise ist es gelungen, aus Azodicarbonsäure im Sinne der Gleichung:

$$OH{\cdot}CO{\cdot}N:N{\cdot}CO{\cdot}OH = 2CO_2 + HN:NH$$

das Diimid NH:NH abzuspalten; statt des Diimids HN:NH resultirte stets Diamid und Stickstoff:

$$2HN:NH = H_2N{\cdot}NH_2 + N_2;$$

das Diimid scheint mithin nicht existenzfähig zu sein.

Im Anschluss an die Amide der Kohlensäure seien auch ihre **Imidoäther**[1]:

$$C\begin{cases} O{\cdot}R \\ =NH \\ O{\cdot}R \end{cases}$$

erwähnt. Chlorimidokohlensäureäthylester $C(:N{\cdot}Cl)(O{\cdot}C_2H_5)_2$ (Chlorylimidokohlensäureester) entsteht, wenn man Chlor unter Kühlung in eine Mischung von Natronlauge, Alkohol und Cyankalium einleitet; bei dieser Reaction hat man zunächst die Bildung von Aethylhypochlorit (vgl. S. 200—201), darauf die folgenden Phasen:

$$C_2H_5{\cdot}OCl + KCN = C_2H_5{\cdot}O{\cdot}CN + KCl,$$
$$C_2H_5{\cdot}O{\cdot}CN + C_2H_5{\cdot}OCl = C_2H_5{\cdot}O{\cdot}C(:NCl){\cdot}O{\cdot}C_2H_5$$

anzunehmen; der Chlorimidoester bildet derbe farblose Prismen, schmilzt bei 39°, ist nicht unzersetzt destillirbar, besitzt einen eigenthümlichen, reizenden Geruch und ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich; beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren wird er in Kohlensäureester, Ammoniak und Chlorstickstoff gespalten; dagegen kann er mit wässriger Kalilauge ohne bemerkliche Zersetzung gekocht werden. Durch arsenigsaures Kalium lässt er sich zum Imidokohlensäureäthylester $C(:NH)(O{\cdot}C_2H_5)_2$ reduciren; letzterer stellt eine alkalisch reagirende Flüssigkeit dar, die dem Trimethylamin ähnlich riecht, sich in jedem Verhältniss mit Wasser mischt und nur unter starker Zersetzung destillirt werden kann.

V. Thioamide der Kohlensäure.

Bei der Besprechung des Harnstoffs ist lediglich die Formel des Carbamids

$$CO\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$$

als Constitutionsausdruck in Betracht gezogen; für die Anwendung der desmotropen Formel (vgl. S. 374, 1023—1025):

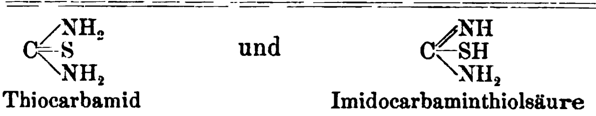
$$C\begin{cases} NH \\ OH \\ NH_2 \end{cases} \quad \text{Imidocarbaminsäure, Kohlensäureamidin}$$

bieten seine Reactionen wenig Gelegenheit[2]. Die entsprechende Schwefelverbindung indess — der jetzt zu besprechende Schwefelharnstoff — giebt uns, wie die Thioamide überhaupt (vgl. S. 375—376), durch sein Verhalten Veranlassung, die beiden desmotropen Formeln:

---

[1] Sandmeyer, Ber. **19**, 862 (1886). — Mulder, Rec. trav. chim. **6**, 191 (1857). — Seliwanow, Ber. **26**, 425 (1893).

[2] Vgl. übrigens Griess, Ber. **15**, 452 (1882).



Thiocarbamid — Imidocarbaminthiolsäure

als gleichberechtigt neben einander zu gebrauchen.

Der **Thioharnstoff** CSN_2H_4 (Sulfoharnstoff, Schwefelharnstoff) entsteht in analoger Weise, wie der gewöhnliche Harnstoff aus Ammoniumcyanat, so durch Umlagerung von Rhodanammonium[1]; diese Umlagerung erfolgt aber nicht schon beim Eindampfen der wässrigen Lösung (vgl. S. 1051), sondern erfordert Erhitzen des trockenen Salzes bis zum Schmelzen und bleibt unvollständig, da Thioharnstoff bei 160—170° wieder theilweise in Rhodanammonium zurückverwandelt wird; man bedient sich dieser Umlagerung zweckmässig zur Darstellung[2] des Thioharnstoffs.

Thioharnstoff krystallisirt aus einer concentrirten Lauge, die noch Rhodanammonium enthält, in langen seidenglänzenden Nadeln, aus verdünnter Lösung schiesst reiner Thioharnstoff in dicken würfelähnlichen Krystallen an. Er schmilzt[3] bei 172°, sublimirt im Vacuum[4] gegen 150—160° als Ammoniumrhodanid, löst sich in etwa 11 Th. kalten Wassers, ist in kaltem Alkohol fast unlöslich. Quecksilberoxyd[5,6] entschwefelt seine wässrige Lösung schon in der Kälte unter Bildung von Cyanamid (S. 1020); umgekehrt kann Thioharnstoff glatt durch Vereinigung von Schwefelwasserstoff mit Cyanamid wieder gebildet werden[6,7], wenn man Cyanamid in concentrirter wässriger Lösung mit überschüssigem gelbem Schwefelammonium einen Tag stehen lässt. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140° geht Thioharnstoff in Rhodanammonium über. Indem man eine kalt gehaltene Lösung von Thioharnstoff allmählich mit Kaliumpermanganatlösung, so lange letztere entfärbt wird, versetzt, kann man Thioharnstoff in Harnstoff überführen[8]. Durch Oxydation[9] in saurer Lösung geht Thioharnstoff in Salze des unbeständigen Disulfids[10]:

$$NH_2\cdot C(:NH)-S\cdot S-C(:NH)\cdot NH_2$$

über.

Mit Halogenen, Säuren, Salzen etc. bildet Thioharnstoff Additionsprodukte[3,7,11], wie $(CSN_2H_4)_2.Br_2$, $CSN_2H_4.HNO_3$, $(CSN_2H_4)_2.AgCl$ etc. Ueber das Verhalten gegen Halogenalkyle vgl. S. 1064.

---

[1] Reynolds, Ann. **150**, 224 (1869).

[2] Claus, Ann. **179**, 113 (1875). — Volhard, J. pr. [2] **9**, 10 (1874).

[3] Prätorius-Seidler, J. pr. [2] **21**, 141 (1888). — Vgl. Hantzsch, Ann. **250**, 262 Anm. (1888). — Storch, Monatsh. **11**, 455 Anm. (1890).

[4] Bourgeois, Bull. [3] **7**, 47 (1892).

[5] A. W. Hofmann, Ber. **2**, 605 (1869).

[6] Baumann, Ber. **6**, 1375 (1873).

[7] Baumann, Ber. **8**, 26 (1875).

[8] Maly, Monatsh. **11**, 277 (1890). — Vgl. auch Mc. Gowan, J. pr. [2] **36**, 217 (1887).

[9] Vgl. auch Hector, J. pr. [2] **44**, 499 (1891).

[10] Storch, Monatsh. **11**, 452 (1890).

[11] Reynolds, Ann. **150**, 231 (1869). Journ. Soc. **51**, 202 (1887); **53**, 857 (1888). — Glutz, Ann. **154**, 42 (1870). — Claus, Ann. **179**, 130. 135 (1875). Ber. **7**, 235

Unter den **Alkylderivaten des Thioharnstoffs** hat man einerseits solche zu unterscheiden, welche die Alkylreste lediglich an Stickstoff gebunden enthalten, andererseits solche, in deren Molecül ein Alkylrest an Schwefel gebunden ist. Die Alkylderivate der ersten Art kann man, so lange nicht mehr als drei Wasserstoffatome durch Alkylreste vertreten sind, auf die beiden desmotropen Formeln des Stammkörpers (vgl. S. 1061—1062) beziehen, z. B.:

$$C\begin{cases}NH\cdot C_2H_5\\ =S\\ NH_2\end{cases} \text{ oder } C\begin{cases}N\cdot C_2H_5\\ -SH\\ NH_2\end{cases} \text{ bezw. } C\begin{cases}NH\cdot C_2H_5\\ -SH\\ NH\end{cases},$$

$$C\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\ =S\\ NH(C_2H_5)\end{cases} \text{ oder } C\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\ -SH\\ N\cdot C_2H_5\end{cases};$$

vierfach substituirte Thioharnstoffe dieser Art, bei denen die Formulirung als Imidocarbaminthiolsäurederivate nicht mehr möglich wäre, wie:

$$CS\begin{cases}NR_2\\ NR_2\end{cases},$$

sind in der Fettreihe nicht bekannt (vgl. dagegen in Bd. II: Tetraphenylthioharnstoff). Die Alkylderivate der zweiten Art können natürlich nur als Imidocarbaminthiolsäurederivate, z. B.:

$$C\begin{cases}NH_2\\ S\cdot C_2H_5\\ NH\end{cases}$$

formulirt werden — eine Auffassung, deren Berechtigung sich aus Spaltungsreactionen (vgl. S. 1064) ergiebt.

Alkylirte Thioharnstoffe, deren Alkylreste ausschliesslich an Stickstoff gebunden sind, werden durch Vereinigung von Ammoniak bezw. Aminen mit Senfölen erhalten, z. B.:

$$C_2H_5\cdot N:CS + NH_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$$
$$C_2H_5\cdot N:CS + NH(C_2H_5)_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N(C_2H_5)_2.$$

Bei der Entschweflung mit Quecksilberoxyd gehen diejenigen, welche eine primäre Amidgruppe enthalten, analog dem Thioharnstoff selbst, unter Verlust von Schwefelwasserstoff in alkylirte Cyanamide (S. 1022) bezw. ihre Polymerisationsprodukte (alkylirte Melamine, S. 1033—1034) über, z. B.:

$$C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2 \longrightarrow C_2H_5\cdot NH\cdot CN;$$

dagegen tauschen die symmetrisch dialkylirten Thioharnstoffe dabei ihren Schwefel einfach gegen Sauerstoff aus, z. B.:

$$C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5.$$

(1874); **9**, 226 (1876). — Maly, Ber. **9**, 172 (1876). — Rathke, Ber. **17**, 297 (1884). — Mc. Gowan, J. pr. [2] **33**, 188 (1885); **36**, 216 (1887). — Kurnakow, Ber. **24**, 3956 (1891).

Monoäthylthioharnstoff[1,2] $C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ bildet Nadeln, schmilzt bei 113° und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — Symmetrischer Diäthylthioharnstoff[1] $C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ schmilzt bei 77°, unsymmetrischer Diäthylthioharnstoff[3] $(C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot NH_2$ bei 169—170°. — Triäthylthioharnstoff[4] $(C_2H_5)_2N \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ schmilzt bei 26°, siedet fast unzersetzt bei 205°, im Vacuum ganz unzersetzt, ist in Wasser nahezu unlöslich, in Alkohol leicht löslich und zeigt deutlich alkalische Reaction.

Allylthioharnstoff[5] $C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ (Thiosinamin) — das Additionsprodukt von Ammoniak an Allylsenföl — ist historisch interessant als der am frühesten bekannt gewordene Vertreter aus der Gruppe der zusammengesetzten Harnstoffe. Er schmilzt bei 74°, ist in Wasser ziemlich löslich. Durch Erhitzen mit Bromwasserstoff wird er in das Bromhydrat des isomeren Propylen-pseudo-thioharnstoffs übergeführt:

$$\begin{array}{l} CH_2:CH \qquad\quad SH \\ \;| \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2 \cdot NH - C:NH \end{array} + HBr = \begin{array}{l} CH_3 \cdot CHBr \qquad SH \\ \;| \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2 - NH - C:NH \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CH_3 \cdot CH - S \\ \;| \\ CH_2 - NH \end{array} \!\!\!>\!C:NH.HBr\,.$$

Alkylirte Thioharnstoffe, welche einen Alkylrest an Schwefel gebunden enthalten[6], entstehen in Form von halogenwasserstoffsauren Salzen durch Addition von Halogenalkylen an Thioharnstoff selbst bezw. seine am Stickstoff alkylirten Derivate; geht man von der Thiocarbamidformel aus, so kann man sich diese Reaction durch Gleichungen folgender Art erklären:

$$C\begin{cases} NH_2 \\ S \\ NH_2 \end{cases} + C_2H_5J = C\begin{cases} NH_2 \\ J \\ S \cdot C_2H_5 \\ NH_2 \end{cases} = C\begin{cases} NH \\ S \cdot C_2H_5 \\ NH_2 \end{cases} + HJ\,.$$

Aus den zunächst entstehenden halogenwasserstoffsauren Salzen werden durch Zersetzung mit Alkalien oder Silberoxyd die freien Alkylderivate der Imidocarbaminthiolsäure — stark basische Verbindungen — abgeschieden. Dass ein Alkylrest dieser Verbindungen an Schwefel gebunden ist, ergiebt sich aus dem Umstand, dass er bei der Spaltung an Schwefel gebunden in Form von Mercaptan, bei der Oxydation in Form einer Sulfosäure austritt.

---

[1] A. W. Hofmann, Ber. **1**, 25 (1868); **2**, 600 (1869).

[2] A. W. Hofmann, Ber. **18**, 2787 (1885).

[3] Canzoneri u. Spica, Ber. **24c**, 626 (1891).

[4] Grodzki, Ber. **14**, 2754 (1881).

[5] Dumas u. Pelouze, Ann. **10**, 326 (1834). — Löwig u. Weidmann, Berz. Jb. **21**, 360 (1842). — Will, Ann. **52**, 8 (1844). — Wertheim, Ann. **52**, 52 (1844). — Gabriel, Ber. **22**, 2985 (1889). — Hector, J. pr. [2] **44**, 500 (1891). — Dixon, Journ. Soc. **61**, 545 (1892).

[6] Vgl. Claus, Ber. **7**, 236 (1874); **8**, 41 (1875). Ann. **179**, 145 (1875). J. pr. [2] **47**, 135 (1893). — Bernthsen u. Klinger, Ber. **11**, 492 (1878). — Grodzki, Ber. **14**, 2757 (1881). — Andreasch, Monatsh. **4**, 141 (1883). — Rathke, Ber. **17**, 308 (1884). — Noah, Ber. **23**, 2195 (1890). — Bertram, Ber. **25**, 57 (1892).

Jodwasserstoffsaurer Imidocarbaminthiolsäuremethylester $CH_3\cdot S\cdot C(:NH)\cdot NH_2.HJ$ — aus Thioharnstoff und Jodmethyl — bildet Prismen, schmilzt bei 117°, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und giebt, in wässriger Lösung mit Silberoxyd behandelt, eine stark alkalisch reagirende Lösung. Der entsprechende Aethylester — aus Thioharnstoff und Jodäthyl — liefert beim Kochen mit Ammoniak Guanidin neben Mercaptan:

$$C\begin{cases}=NH\\-S\cdot C_2H_5\\-NH_2\end{cases} + NH_3 = C\begin{cases}=NH\\-NH_2\\-NH_2\end{cases} + C_2H_5\cdot SH.$$

— Triäthylimidocarbaminthiolsäureäthylester $C_2H_5\cdot S\cdot C(:N\cdot C_2H_5)\cdot N(C_2H_5)_2$ (Tetraäthylthioharnstoff) ist eine farblose Flüssigkeit, siedet bei 216°, besitzt bei 15° das spec. Gew. 0·934, ist in Wasser nicht löslich, bläut rothes Lackmuspapier stark und treibt Ammoniak aus seinen Salzen aus. — Bromwasserstoffsaurer Imidocarbaminthiolsäureäthylenester $NH_2\cdot C(:NH)\cdot S—CH_2\cdot CH_2—S\cdot C(:NH)\cdot NH_2 + 2HBr$ entsteht durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Thioharnstoff, bildet grosse weisse Prismen und liefert durch Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure neben Harnstoff die Aethylendisulfosäure (vgl. S. 576).

Schwefelderivate der Carbaminsäure. Von der Carbaminsäure $NH_2\cdot CO\cdot OH$ können die folgenden Schwefelungsstufen abgeleitet werden (vgl. S. 1048).

I. Monothiocarbaminsäuren:

$NH_2\cdot CS\cdot OH$	$NH_2\cdot CO\cdot SH$,
Carbaminthionsäure	Carbaminthiolsäure

denen die desmotrope Form:

$$NH:C\begin{cases}SH\\OH\end{cases} : \text{Imidocarbonthiolsäure}$$

angereiht werden kann;

II. Dithiocarbaminsäure:

$NH_2\cdot CS\cdot SH$: Carbaminthionthiolsäure

mit der desmotropen Form:

$$NH:C\begin{cases}SH\\SH\end{cases} : \text{Imidocarbondithiolsäure.}$$

I. Salze und Ester der Monothiocarbaminsäure.

Monothiocarbaminsaures Ammonium[1] $COSNH_2\cdot NH_4$ entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlenoxysulfid, bildet farblose Krystalle, ist in Wasser sehr leicht löslich und geht durch Entziehung von Schwefelwasserstoff rasch in Harnstoff über (vgl. S. 1052).

Ester der Carbaminthionsäure bezw. Imidocarbonthiolsäure, deren Alkylrest an Sauerstoff gebunden ist, — $NH_2\cdot CS\cdot OR$ bezw. $NH:C(SH)(O\cdot R)$ — werden durch Einwirkung von Ammoniak auf Xanthogensäureester erhalten und Thiourethane oder Xanthogenamide genannt. Der Aethylester[2] — $NH_2\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $NH:C(SH)(O\cdot C_2H_5)$ — schmilzt bei 38° und ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Alkylderivate dieser Ester — $RNH\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw.

---

[1] Berthelot, Jb. **1868**, 160. — Kretzschmar, J. pr. [2] **7**, 474 (1873). — Fleischer, Ber. **9**, 991 (1876).

[2] Debus, Ann. **72**, 11 (1849); **75**, 128 (1850); **82**, 262 (1852). — Chancel, J. pr. **53**, 113 (1851). — Salomon, J. pr. [2] **8**, 116 (1874). — Salomon u. Conrad, J. pr. [2] **10**, 34 (1874). — Blankenhorn, J. pr. [2] **16**, 372 (1877).

$RN:C(SH)(O\cdot C_2H_5)$ — entstehen leicht durch Vereinigung von Senfölen mit Alkoholen, z. B.:

$$C_2H_5\cdot N:CS + C_2H_5\cdot OH = C_2H_5\cdot NH\cdot CS\cdot O\cdot (C_2H_5) \text{ bezw. } C_2H_5\cdot N:C(SH)(O\cdot C_2H_5);$$

das nach dieser Gleichung entstehende Aethylxanthogenamid[1] ist ein lauchartig riechendes Oel und siedet bei 204—208°.

Der Aethylester der Carbaminthiolsäure bezw. Imidocarbonthiolsäure mit an Schwefel gebundenem Aethylrest[2] — $NH_2\cdot CO\cdot S\cdot C_2H_5$ bezw. $NH:C(OH)(S\cdot C_2H_5)$ — entsteht durch Wasseraufnahme aus Rhodanäthyl:

$$C_2H_5\cdot S\cdot CN + H_2O = C_2H_5\cdot S\cdot CO\cdot NH_2 \text{ bezw. } C_2H_5\cdot S\cdot C(OH)(:NH)$$

unter dem Einfluss alkoholischer Salzsäure, schmilzt bei 107—109°, ist in Wasser schwer löslich und zerfällt bei 150° glatt in Mercaptan und Cyanursäure. — Das am Stickstoff äthylirte Derivat desselben[1] entsteht durch Vereinigung von Aethylisocyanat mit Aethylmercaptan:

$$C_2H_5\cdot N:CO + C_2H_5\cdot SH = C_2H_5\cdot S\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5 \text{ bezw. } C_2H_5\cdot S\cdot C(OH)(:N\cdot C_2H_5),$$

ist flüssig, schwerer als Wasser und siedet bei 204—208°.

II. Dithiocarbaminsäure, Salze und Ester derselben.

Das Ammoniumsalz[3] $CS_2NH_2\cdot NH_4$ (citronengelbe Prismen) entsteht durch Vereinigung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in kalter, verdünnter alkoholischer Lösung und geht leicht durch Verlust von Schwefelwasserstoff in Rhodanammonium über (vgl. S. 1015). Durch verdünnte Salzsäure kann daraus in der Kälte die sehr zersetzliche, freie Säure in Form von farblosen Nadeln abgeschieden werden. Der Aethylester[4] $CSNH_2\cdot S\cdot C_2H_5$ (Dithiourethan) kann durch Vereinigung von Rhodanäthyl mit Schwefelwasserstoff gewonnen werden und schmilzt bei 41—42°.

Am Stickstoff alkylirte Dithiocarbaminsäuren[5] entstehen in Form ihrer Aminsalze durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf primäre oder secundäre aliphatische Amine und werden als Zwischenprodukte bei der Umwandlung der primären Amine in Senföle benutzt (vgl. S. 238, 1018—1019). Das äthyldithiocarbaminsaure Aethylamin verliert beim Erhitzen seiner alkoholischen Lösung Schwefelwasserstoff und geht in Diäthylthioharnstoff (S. 1064) über:

$$CS\begin{matrix} \diagup NH\cdot C_2H_5 \\ \diagdown S\cdot NH_3\cdot C_2H_5 \end{matrix} = H_2S + CS\begin{matrix} \diagup NH\cdot C_2H_5 \\ \diagdown NH\cdot C_2H_5 \end{matrix}.$$

VI. Amidine der Kohlensäure.

Die Formel des Kohlensäureamidins:

$$OH\cdot C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

ist S. 1061 als desmotrope Form der gewöhnlichen Harnstoffformel erwähnt. Der entsprechende Schwefelkörper:

---

[1] A. W. Hofmann, Ber. **2**, 116 (1869).

[2] Salomon, J. pr. [2] **7**, 256 (1873). — Conrad u. Salomon, J. pr. [2] **10**, 32 (1874). — Blankenhorn, J. pr. [2] **16**, 372 (1877). — Pinner, Ber. **14**, 1083 (1881).

[3] Zeise, Berz. Jb. **4**, 96 (1825). — Debus, Ann. **73**, 26 (1850). — Mulder, Ann. **168**, 232 (1873).

[4] Jeanjean, Jb. **1866**, 501. — Salomon u. Conrad, J. pr. [2] **10**, 29 (1874).

[5] A. W. Hofmann, Ber. **1**, 25, 170 (1868).

$$SH \cdot C \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

liegt vielleicht in dem Thioharnstoff vor (vgl. S. 1061—1062); Alkylderivate desselben sind die S. 1065 besprochenen alkylirten Thioharnstoffe.

Eine sehr wichtige Verbindung ist das Amidin der Carbaminsäure:

$$NH_2 \cdot C \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} .$$

Guanidin CN_3H_5 ist diese stark basische Substanz von ihrem Entdecker STRECKER genannt worden, weil sie zuerst durch Spaltung des Guanins (vgl. S. 1089) erhalten wurde[1]. Eine Reihe synthetischer Bildungsweisen illustrirt die Beziehungen des Guanidins zur Kohlensäure und zu Cyanverbindungen; so bildet es sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phosgen[2], auf Orthokohlensäureester[3], auf Chlorpikrin[3,4], auf Jodcyan[5]; besonders beweisend für seine Constitution ist die Bildung aus Cyanamid durch Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Salmiak[6], bei welcher es durch Vereinigung von Cyanamid mit Ammoniak:

$$NH_2 \cdot C \vdots N + NH_3 = NH_2 \cdot C \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

entsteht. Alle diese Bildungsweisen sind indess zur Darstellung nicht geeignet; die Darstellung des Guanidins gründet sich vielmehr zweckmässig auf die Erscheinung, dass Rhodanammonium, 20 Stunden auf 180° bis 185° erhitzt, einerseits ein Sublimat von trithiokohlensaurem Ammoniak (vgl. S. 1050), andererseits aber einen Rückstand liefert, der fast ausschliesslich aus rhodanwasserstoffsaurem Guanidin besteht[7]; auf diesem Wege kann man sich leicht das Guanidinrhodanid in grossen Mengen verschaffen, das dann durch doppelte Umsetzung in andere Guanidinsalze verwandelt werden kann. Die Zersetzung des Rhodanammoniums, die summarisch durch die Gleichung:

$$5CSN \cdot NH_4 = 2CSN \cdot CN_3H_6 + CS_3(NH_4)_2$$

ausgedrückt werden kann, verläuft vermuthlich in verschiedenen Phasen. Rhodanammonium wird zunächst in Thioharnstoff übergehen (S. 1062); der Thioharnstoff könnte sich bei weiterem Erhitzen in Schwefelwasserstoff und Cyanamid spalten, welch' letzteres im Momente der Bildung sich mit noch unverändertem Rhodanammonium zu Rhodanguanidin vereinigen würde; die Bildung des gleichzeitig entstehenden trithiocarbon-

---

[1] Ann. **118**, 159 (1861). [2] BOUCHARDAT, Compt. rend. **69**, 961 (1869).
[3] A. W. HOFMANN, Ann. **139**, 107 (1866).
[4] A. W. HOFMANN, Ber. **1**, 145 (1868).
[5] BANNOW, Ber. **4**, 161 (1871). — OSSIKOWSKI, Bull. **18**, 161 (1872).
[6] ERLENMEYER, Ann. **146**, 259 (1868).
[7] DELITZSCH, J. pr. [2] **9**, 1 (1874). — VOLHARD, J. pr. [2] **9**, 15 (1874).

sauren Ammoniums kann man sich durch Zusammentritt von Schwefelwasserstoff mit Rhodanammonium erklären.

Guanidin ist in etiolirten Wickenkeimlingen nachgewiesen worden[1]; in geringer Menge entsteht es bei der Oxydation von Eiweiss mit Kaliumpermanganat[2].

Freies Guanidin ist eine stark caustische, farblose, krystallinische Masse, die an der Luft zerfliesst und Kohlensäure anzieht. Es verbindet sich mit einem Aequivalent Säure zu Salzen, die meist leicht löslich und durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Verhältnissmässig schwer löslich ist das Nitrat $CN_3H_5.HNO_3$, das zarte weisse Krystallschuppen bildet und häufig zum Nachweis[3] und zur Abscheidung des Guanidins benutzt wird. Das Rhodanid, dessen Bedeutung als Ausgangspunkt für Guanidinpräparate aus Obigem erhellt, krystallisirt in grossen Blättern und schmilzt bei 118°. Setzt man es in concentrirter wässriger Lösung mit Kaliumcarbonat um und dampft ein, so kann man dem Verdampfungsrückstand durch Auskochen mit Weingeist das Rhodankalium entziehen, während das zur Herstellung anderer Guanidinsalze und der freien Base geeignete Guanidincarbonat $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$ zurückbleibt.

Durch Behandlung mit Barytwasser geht Guanidin in Harnstoff über[4].

Alkylderivate des Guanidins sind aus Cyanamid — analog der Bildung des Guanidins selbst — durch Erhitzen mit den Chlorhydraten von Aminen[5]:

$$NH_2\cdot C\vdots N + NH_2\cdot CH_3 = NH_2\cdot C\begin{matrix}\nearrow NH \\ \searrow NH\cdot CH_3\end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad NH_2\cdot C\begin{matrix}\nearrow NH_2 \\ \searrow N\cdot CH_3\end{matrix},$$

ferner durch Entschwefelung symmetrisch dialkylirter Thioharnstoffe in Gegenwart von Aminen mittelst Quecksilberoxyd[6]:

$$CS\begin{matrix}\nearrow NH\cdot C_2H_5 \\ \searrow NH\cdot C_2H_5\end{matrix} + NH_2\cdot C_2H_5 - H_2S = C\begin{matrix}\nearrow NH\cdot C_2H_5 \\ =N\cdot C_2H_5 \\ \searrow NH\cdot C_2H_5\end{matrix}$$

erhalten. Wichtig ist das Methylguanidin[7] $CN_3H_4(CH_3)$ als Stamsubstanz des Kreatins (S. 1077).

Biguanid[8] $NH\begin{matrix}\nearrow C(:NH)\cdot NH_2 \\ \searrow C(:NH)\cdot NH_2\end{matrix}$ (Guanylguanidin) steht zum Guanidin in dem-

[1] E. Schulze, Ber. **25**, 658 (1892). Ztschr. f. physiol. Chem. **17**, 197, 215 (1892).

[2] F. Lossen, Ann. **201**, 369 (1880).

[3] Ueber den Nachweis des Guanidins vgl.: Bamberger, Ber. **20**, 71 (1887); **25**, 544 (1892). — Emich, Monatsh. **12**, 23 (1891). — Schulze, Ber. **25**, 661 (1892).

[4] Baumann, Ber. **6**, 1376 (1873).

[5] Vgl. Tatarinow, Compt. rend. **89**, 608 (1879). — Erlenmeyer, Ber. **14**, 1868 (1881).

[6] A. W. Hofmann, Ber. **2**, 601 (1869).

[7] Dessaignes, Ann. **92**, 407 (1854); **97**, 339 (1856). — Neubauer, Ann. **119**, 46 (1861). — Erlenmeyer, Ber. **3**, 896 (1870). — Tawildarow, Ber. **5**, 477 (1872). — Tatarinow, Jb. **1879**, 333.

[8] Rathke, Ber. **11**, 967 (1878); **12**, 776 (1879). — Herth, Ber. **13**, 1358 (1880). — Smolka u. Friedreich, Monatsh. **9**, 227 (1888); **10**, 86 (1889). — Emich, Monatsh. **4**, 409 (1883); **12**, 11 (1891). — Bamberger u. Dieckmann, Ber. **25**, 542 (1892).

selben Verhältniss wie Biuret (S. 1056) zum Harnstoff; es entsteht aus salzsaurem Guanidin durch Erhitzen auf 180—185° unter Abspaltung von Ammoniak, wird aber besser aus Cyanguanidin durch Erhitzen mit Salmiak dargestellt; letztere Reaction entspricht der Guanidinbildung aus Cyanamid. Biguanid ist eine alkalisch reagirende farblose Base, welche mit 1 und 2 Aequivalent Säure Salze liefert. Besonders interessant ist sein Verhalten gegen Kupferoxyd; es tauscht ein Wasserstoffatom gegen Kupfer aus und geht dadurch in Biguanidkupfer $(C_2N_5H_6)_2Cu + 2H_2O$ über — eine starke Base, welche in heissem Wasser mit amaranthrother Farbe löslich, in kaltem Wasser kaum löslich ist und aus ihren Salzen nicht durch Ammoniak, wohl aber durch Natron frei gemacht wird; ihr Sulfat $(C_2H_5H_6)_2Cu.H_2SO_4$ (über Schwefelsäure getrocknet) entsteht, wenn man schwefelsaures Biguanid mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung versetzt, bildet schön rosenrothe Nädelchen, ist in heissem Wasser löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich und liefert mit Natronlauge das freie Biguanidkupfer (vgl. auch S. 1056 die rothe Kupferreaction des Biurets).

Guanylharnstoff[1] $NH\begin{matrix}\diagup CO\cdot NH_2\\ \diagdown C(:NH)\cdot NH_2\end{matrix}$ (Dicyandiamidin) entsteht aus Cyanguanidin beim Eindampfen mit verdünnten Mineralsäuren durch Wasseraufnahme, ferner durch Erhitzen von kohlensaurem Guanidin mit Harnstoff oder Urethan, von salzsaurem Guanidin mit Kaliumcyanat, durch zweitägige Digestion einer Lösung von Harnstoff und Cyanamid. Er ist eine starke, kohlensäuregierige Base und giebt, wie das Biguanid, eine charakteristische Kupferverbindung $(C_2N_4H_5O)_2Cu$, welche sich in rosenrothen Krystallen abscheidet, wenn man die Lösung eines seiner Salze mit Kupfervitriol und Natronlauge versetzt.

Cyanguanidin[2] $NH\begin{matrix}\diagup CN\\ \diagdown C(:NH)\cdot NH_2\end{matrix}$ (Guanylcyanamid, Dicyandiamid) ist das Polymerisationsprodukt des Cyanamids (vgl. S. 1022). Es bildet Blättchen, schmilzt bei etwa 205° und ist in Wasser ziemlich leicht löslich; beim Vermischen seiner alkoholischen Lösung mit Natriumäthylatlösung scheidet sich die Natriumverbindung $C_2N_4H_3Na$ ab. Durch Wasseraufnahme geht es in Guanylharnstoff, durch Ammoniakanlagerung in Biguanid über (vgl. oben):

$$NH_2\cdot C(:NH)\cdot NH{-}CN + H_2O = NH_2\cdot C(:NH)\cdot NH{-}CO\cdot NH_2$$
$$NH_2\cdot (C:NH)\cdot NH{-}CN + NH_3 = NH_2\cdot C(:NH)\cdot NH{-}C(:NH)\cdot NH_2\,;$$

durch Zink und Salzsäure wird es in der Kälte in Guanidin und Methylamin gespalten[3]:

$$NH_2\cdot C(:NH)\cdot NH{-}CN + 6H = NH_2\cdot C(:NH)\cdot NH_2 + CH_3\cdot NH_2.$$

Sehr interessante Verbindungen leiten sich von Guanidin ab, indem die Nitro-, Nitroso- oder Amidgruppe an Stelle von Wasserstoff tritt.

[1] Haag, Ann. **122**, 25 (1861). — Baumann, Ber. **7**, 446, 1776 (1874). — Bamberger, Ber. **20**, 68 (1887). — Smolka u. Friedreich, Monatsh. **10**, 87 (1889).

[2] Beilstein u. Geuther, Ann. **108**, 99 (1858); **123**, 241 (1862). — Haag, Ann. **122**, 22 (1861). — Drechsel, J. pr. [2] **13**, 331 (1876). — Baumann, Ber. **6**, 1375 (1873). — Herth, Ber. **13**, 1358 (1880). — Mulder, Rec. trav. chim. **1**, 200 (1882). — Bamberger, Ber. **16**, 1074, 1459, 1703 (1883); **23**, 1856 (1890). — Rathke, Ber. **18**, 3105 (1885). — Bamberger u. Seeberger, Ber. **24**, 899 1891).

[3] Privatmittheilung von E. Bamberger.

Nitroguanidin[1], $C\begin{cases}NH\cdot NO_2\\NH\\NH_2\end{cases}$ bezw. $C\begin{cases}N\cdot NO_2\\NH_2\\NH_2\end{cases}$, wird durch Nitriren von Guanidinsalzen erhalten, am bequemsten direct aus rohem Guanidinrhodanid (vgl. S. 1067), indem man dasselbe in concentrirte Schwefelsäure einträgt, wodurch die Rhodanwasserstoffsäure zerstört wird, und darauf rauchende Salpetersäure zufügt; auf diese Weise kann man es leicht in grossen Mengen darstellen. Es krystallisirt in asbestartigen Nädelchen, schmilzt bei etwa 230° unter Entwickelung von Ammoniak, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich. Es besitzt schwach saure Natur; in kalten Alkalien löst es sich reichlich, um durch Kohlensäure wieder ausgefällt zu werden; andererseits löst es sich auch in concentrirten Säuren auf, wird aber durch Wasser aus diesen Lösungen gefällt. Beim Erwärmen mit Alkalien wird es in Kohlensäure, Ammoniak und Stickoxydul (Zersetzungsprodukt des unbeständigen Nitroamins: $NH_2\cdot NO_2 = H_2O + N_2O$) gespalten.

Nitrosoguanidin[2], $C\begin{cases}NH\cdot NO\\NH\\NH_2\end{cases}$ bezw. $C\begin{cases}N\cdot NO\\NH_2\\NH_2\end{cases}$ oder $C\begin{cases}N & N\cdot OH\\NH\\NH_2\end{cases}$, entsteht aus dem Nitroguanidin durch vorsichtige Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure, bildet feine gelbe Nadeln, verpufft ziemlich heftig, ohne vorher zu schmelzen, bei 160—165° und ist in kaltem Wasser schwer löslich. In ätzenden Alkalien löst es sich mit hellgelber Farbe auf und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder gefällt. Auch in verdünnten Mineralsäuren löst es sich leicht; diese Lösungen entwickeln indess schon bei gewöhnlicher Temperatur salpetrige Säure unter Rückbildung von Guanidin. Mit Eisenoxydulsalzen giebt es in alkalischer Lösung eine prachtvolle Purpurfärbung. Durch Kochen mit Wasser wird es in Stickstoff und Cyanamid zersetzt, durch Uebermangansäure leicht zu Nitroguanidin oxydirt, während es durch vorsichtige Reduction in Amidoguanidin übergeführt werden kann.

Amidoguanidin[3], $C\begin{cases}NH\cdot NH_2\\NH\\NH_2\end{cases}$ bezw. $C\begin{cases}N\cdot NH_2\\NH_2\\NH_2\end{cases}$, entsteht aus Nitroguanidin durch vorsichtige Reduction mit Zinkstaub und Eisessig. Es ist eine im freien Zustand zersetzliche Base und bildet mit 1 Aequivalent Säure beständige, gut krystallisirbare Salze, wie $CN_4H_6.HNO_3$; versetzt man seine Salzlösungen mit Kupfersalzen und Natriumacetat, so erhält man violett gefärbte Salze des Amidoguanidinkupfers, z. B. $(CN_4H_5)_2Cu\cdot(HNO_3)_2$. Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wird das

---

[1] JOUSSELIN, Compt. rend. **85**, 548 (1877); **88**, 814 (1879). — FRANCHIMONT, Rec. trav. chim. **10**, 231 (1891). — PELLIZZARI, Ber. **25c**, 118 (1892). — THIELE, Ann. **270**, 15 (1892).

[2] THIELE, Ann. **273**, 133 (1893).

[3] THIELE, Ann. **270**, 22 (1892); **273**, 140 (1893).

Amidoguanidin unter vorübergehender Bildung von Semicarbazid (vgl. S. 1054) in Kohlensäure, Ammoniak und Diamid gespalten:

$$C\begin{cases}NH\cdot NH_2\\NH\\NH_2\end{cases} + H_2O = CO\begin{cases}NH\cdot NH_2\\NH_2\end{cases} + NH_3.$$

$$CO\begin{cases}NH\cdot NH_2\\NH_2\end{cases} + H_2O = CO_2 + \begin{matrix}H_2N\cdot NH_2\\NH_3\end{matrix};$$

diese Spaltung stellt den zur Zeit bequemsten Weg zur Gewinnung des Diamids dar.

Azodicarbonamidin[1] $NH_2\cdot \underset{NH}{C}—N:N—\underset{NH}{C}\cdot NH_2$ entsteht in Form seines Nitrats $C_2N_6H_6.2HNO_3$ (intensiv gelbes Krystallpulver, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, bei 180—184° verpuffend) durch Oxydation von Amidoguanidin in salpetersaurer Lösung; durch Kochen mit Wasser liefert es Azodicarbonamid (vgl. S. 1057); durch Reductionsmittel geht es leicht in das Nitrat des **Hydrazodicarbonamidins** $NH_2\cdot \underset{NH}{C}—NH\cdot NH—\underset{NH}{C}\cdot NH_2.2HNO_3 + 2H_2O$ (farblose Krystalle, in Wasser leicht löslich) über.

Das Amidoguanidin besitzt die bei aliphatischen Amidoverbindungen bisher selten beobachtete Eigenthümlichkeit der „Diazotirbarkeit“ (vgl. S. 841).

Diazoguanidin[2] entsteht in Form von Salzen, wenn man Amidoguanidin in mineralsaurer Lösung unter Vermeidung allzu starker Erwärmung mit salpetriger Säure behandelt. Das Nitrat $C\begin{cases}NH\cdot N:N\cdot NO_3\\NH\\NH_2\end{cases}$ bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 129° und ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Es zeigt eine für Diazoverbindungen bemerkenswerthe Beständigkeit; es zersetzt sich weder in wässriger Lösung, noch in festem Zustand, explodirt nicht durch Schlag oder Reibung und verpufft beim Erhitzen nur schwach mit grosser orangegelber Flamme. Durch fixe Alkalien (auch ammoniakalische Silberlösung) werden Diazoguanidinsalze in Cyanamid und Stickstoffwasserstoffsäure gespalten:

$$C\begin{cases}NH—N:N\cdot NO_3\\NH\\NH_2\end{cases} - HNO_3 = C\begin{cases}N\begin{cases}N\\N\end{cases}\\NH\\NH_2\end{cases} = C\begin{cases}N\\NH_2\end{cases} + HN\begin{cases}N\\N\end{cases};$$

durch Einwirkung von Ammoniak dagegen oder besser durch Einwirkung von Acetaten oder Carbonaten gehen Diazoguanidinsalze in Amidotetrazotsäure (vgl. Bd. II) über:

$$NH_2\cdot C\begin{cases}NH—N:N\cdot NO_3\\NH\end{cases} - HNO_3 = NH_2\cdot C\begin{cases}NH—N\\N——N\end{cases}.$$

[1] Thiele, Ann. **270**, 39 (1892); **273**, 141 (1893).
[2] Thiele, Ann. **270**, 46 (1892).

VII. Cyclische Ureïde, Thioureïde und Guanidide. Harnsäuregruppe.

Es ist schon S. 1055 darauf hingewiesen worden, dass bei der Combination von mehrwerthigen Säuren mit Harnstoff cyclische Verbindungen zu Stande kommen können, z. B.:

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH-CH_2\\ |\\ NH-CO\end{matrix}\right. \qquad\qquad CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\ \\ NH-CO\end{matrix}\right\rangle CH_2$$

Glykolylharnstoff (Hydantoïn) — Malonylharnstoff. (Barbitursäure)

Diese Verbindungen leiten sich von cyclischen Kernen:

$$C\left\langle\begin{matrix}N-C\\ |\\ N-C\end{matrix}\right. \qquad\qquad C\left\langle\begin{matrix}N-C\\ \\ N-C\end{matrix}\right\rangle C$$

ab und könnten daher in der Hauptklasse der heterocyclischen Verbindungen besprochen werden; allein, da die ringförmige Atomanordnung in ihren Moleculen bei der Verseifung unter Wasseraufnahme sehr leicht gesprengt wird und daher für die chemischen Beziehungen der fraglichen Verbindungen nicht gerade wesentlich ist, so erschiene eine solche Anordnung gezwungen, und es empfiehlt sich vielmehr, diese Substanzen im Anschluss an den Harnstoff als Säurederivate desselben — „Ureïde“ — abzuhandeln (vgl. S. 92).

Die eben erwähnte Verseifung der cyclischen Ureïde kann in zwei Phasen zerlegt gedacht werden, die häufig auch experimentell getrennt werden können. Entweder kann durch Aufnahme der Elemente eines Wassermoleculs der Zusammenhang an einer Imidgruppe zwar gelöst werden, ohne dass indess ein Zerfall des Molecüls stattfände, z. B.:

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\ |\\ NH-CO\end{matrix}\right. + H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH_2\quad CO\cdot OH\\ |\\ NH-CO\end{matrix}\right. \quad \text{(Oxalursäure);}$$

es entstehen so Verbindungen mit einer Carboxylgruppe, die als „Uramidosäuren“, „Uraminsäuren“ oder auch „Ursäuren“ bezeichnet werden. Oder es kann durch Wasseraufnahme an beiden Imidgruppen eine vollständige Spaltung in Harnstoff einerseits und die betreffende Säure andererseits bewirkt werden, z. B.:

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\ |\\ NH-CO\end{matrix}\right. + 2H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ \\ NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CO\cdot OH\\ |\\ CO\cdot OH\end{matrix}.$$

Cyclische Ureïde können synthetisch aus Harnstoff durch Einwirkung auf mehrbasische Säuren, Oxysäuren, Ketonsäuren etc. — nöthigenfalls unter Zuhülfenahme von wasserentziehenden Mitteln, wie Phosphoroxychlorid, — gewonnen werden, z. B.:

$$CO\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} OH\cdot CO \\ OH\cdot CO \end{matrix}\!>\!CH_2 - 2H_2O = CO\begin{matrix} NH-CO \\ NH-CO \end{matrix}\!>\!CH_2$$

$$CO\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} C(OH)\cdot CH_3 - H_2O \\ \| \\ CH \\ CO\cdot O\cdot C_2H_5 - C_2H_5\cdot OH \end{matrix} = CO\begin{matrix} NH-C\cdot CH_3 \\ \quad\quad \| \\ \quad\quad CH \\ NH-CO \end{matrix} .$$

(Acetessigester, vgl. S. 962, 964)

Allein diese Bildung hat nicht zu ihrer Entdeckung geführt. Vielmehr gewann man einfache cyclische Ureïde zunächst aus complicirteren, natürlich gebildeten Substanzen von grosser physiologischer Bedeutung — wie Harnsäure, Xanthin, Caffeïn etc. — durch Spaltung. Gerade als Abbauprodukte dieser Substanzen haben sie bei den Untersuchungen, welche die chemische Erkenntniss jener Naturprodukte bezweckten, das Interesse an sich gezogen. Durch das sorgfältige Studium derjenigen Spaltungsprocesse, welche zu ihrer Bildung führen, und der weitergehenden Spaltungsreactionen, durch welche sie selbst wieder in noch einfachere Bruchstücke zerfallen, ist man endlich zu bestimmten, wohlbegründeten Anschauungen über die Constitution jener Erzeugnisse des Organismus gelangt, deren vollständige Synthese darauf mit Erfolg in Angriff genommen werden konnte. Und wie bei den analytischen Untersuchungen jener natürlichen Produkte von complicirter Zusammensetzung die einfachen cyclischen Ureïde als Zwischenglieder des Abbaus wichtige Andeutungen für die Constitutionsfrage lieferten, so sind sie bei neueren synthetischen Arbeiten — vgl. Behrend's Untersuchungen über die Uracilgruppe, S. 1079—1081 — wieder wichtige Zwischenglieder des Aufbaus geworden.

Die genaue Kenntniss dieser Körpergruppe, deren Bedeutung aus dem Vorstehenden ersichtlich sein wird, verdanken wir in erster Linie zwei denkwürdigen Untersuchungen, die durch einen ziemlich langen Zeitraum getrennt sind. Wöhler und Liebig legten durch eine im Jahre 1837 veröffentlichte Untersuchung den Grund; etwa 25 Jahre später betrat Baeyer das Gebiet und fügte den älteren Ergebnissen eine reiche Ernte neuer Funde zu, durch die das Verständniss der ganzen Gruppe in mächtiger Weise gefördert wurde (vgl. S. 1085).

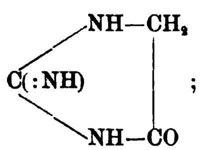
Betreffs der Constitution jener Naturstoffe selbst haben die eben erwähnten Untersuchungen zu dem Ergebniss geführt, dass auch sie zur Gruppe der cyclischen Ureïde gehören; aber sie enthalten in ihrem Molecül zwei Harnstoffreste, verkettet durch einen gemeinschaftlichen Säurerest, wie dies durch die Structurformel der Harnsäure:

$$CO\begin{matrix} NH-C-NH \\ \quad\quad \| \\ \quad\quad C-NH \\ \quad\quad | \\ NH-CO \end{matrix}\!>\!CO$$

erläutert werden möge.

Wir haben mithin die cyclischen Ureïde in einfache Ureïde und Diureïde einzutheilen.

Den cyclischen Ureïden analoge Verbindungen — cyclische Guanidide — leiten sich vom Guanidin ab, z. B.:



sie sind zum Theil ebenfalls durch physiologische Beziehungen wichtig (vgl. Kreatinin S. 1077, Guanin S. 1089). — Die cyclischen Thioureïde dagegen, die synthetisch aus Thioharnstoff entstehen, sind in ihrer Constitution nicht völlige Analoga der Ureïde (vgl. Thiohydantoïn, S. 1076).

Die cyclischen Ureïde besitzen in der Regel die Fähigkeit zur Salzbildung mit Basen, die auch durch die Namen, wie „Parabansäure", „Harnsäure" etc., ausgedrückt wird. Diese Eigenschaft ist auf den Umstand zurückzuführen, dass die Wasserstoffatome der zwischen negativen Gruppen eingeschlossenen Imidgruppen (vgl. S. 370, 662) gegen Metallatome austauschbar sind.

A. Einfache Ureïde, Thioureïde und Guanidide.

Von der Oxalsäure und von der Glykolsäure leiten sich wichtige Ureïde ab, deren Molecüle den fünfgliedrigen Ring:

$$C\begin{cases}N-C\\ \quad\;\; | \\ N-C\end{cases}$$

enthalten.

Parabansäure[1] $CO\begin{cases}NH-CO\\ \qquad\;\; | \\ NH-CO\end{cases}$ (Oxalylharnstoff) — eine von Wöhler und Liebig entdeckte Substanz, die für die Untersuchungen über die Harnsäuregruppe von grösster Bedeutung war, — entsteht aus Harnsäure durch Oxydation, bildet breite Nadeln und löst sich in 21·2 Th. Wasser von 8°. Durch Fällung mit Silberlösung liefert sie das Silbersalz $Ag_2C_3N_2O_3 + H_2O$, welches bei der Umsetzung mit Jodmethyl in die unten noch zu besprechende Dimethylparabansäure (Cholesterophan) übergeht; da letztere Verbindung bei der vollständigen Spaltung durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° den Stickstoff lediglich in Form von Methylamin (nicht etwa als Ammoniak und Dimethylamin) entlässt, so muss der Parabansäure die oben benutzte Structurformel ertheilt werden: ein Oxalylharnstoff von der zweiten möglichen Formel:

[1] Liebig u. Wöhler, Ann. **26**, 285 (1838). — Strecker, Ann. **118**, 156 (1861). — Hardy, Ann. ch. [4] **2**, 374 (1864). — Finkh, Ann. **132**, 304 (1864). — Wheeler, Ztschr. Chem. **1866**, 746. — Henry, Ber. **4**, 644 (1871). — Ponomarew, Bull. **18**, 97 (1872). — Tollens u. Wagner, Ann. **166**, 321 (1873). — Menschutkin, Ann. **172**, 73. 89 (1874). — Tollens, Ann. **175**, 227 (1875). — Grimaux, Ann. ch. [5] **11**, 367, 380 (1877). — Calm, Ber. **12**, 624 (1879). — Andreasch, Monatsh. **2**, 284 (1881). — Rudinskaja, Ber. **18c**, 609 (1885).

$$CO\langle{}^{NH_2}_{N}\rangle CO\text{—}CO$$

könnte dies Verhalten nicht zeigen. Beim Erwärmen mit Alkalien geht Parabansäure in Salze der Oxalursäure:

$$CO\langle{}^{NH_2}_{NH-CO\cdot CO_2H}$$

über. Die eben erwähnte **Dimethylparabansäure**[1] $CO\langle{}^{N(CH_3)-CO}_{N(CH_3)-CO}$ (Cholesterophan) entsteht auf obigem synthetischen Wege, ferner durch Oxydation von Caffeïn; sie schmilzt bei 145°, siedet unzersetzt bei 275—277°, löst sich bei 20° in 53·4 Th. Wasser und wird durch alkoholische Alkalien schon in der Kälte in Dimethylharnstoff und Oxalsäure gespalten.

Hydantoïn[2] $CO\langle{}^{NH-CH_2}_{NH-CO}$ (Glykolylharnstoff) — von BAEYER entdeckt — entsteht aus Allantoïn durch Erwärmen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, synthetisch durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetylharnstoff $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Br$, bildet farblose Nadeln, schmilzt bei etwa 215° und ist in kaltem Wasser ziemlich löslich; durch Behandlung mit wasserfreier Salpetersäure geht es in Nitrohydantoïn $CO\langle{}^{N(NO_2)\cdot CH_2}_{NH-CO}$ Schmelzpunkt gegen 170°) über. Durch Kochen mit Baryt liefert Hydantoïn die **Hydantoïnsäure**[3] $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Glykolursäure, Uramidoessigsäure), welche synthetisch durch Kochen einer Lösung von Glykokoll und Harnstoff mit überschüssigem Barytwasser oder durch Umsetzung von schwefelsaurem Glykokoll mit Kaliumcyanat:

$$CONH.NH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H = NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

(vgl. die Harnstoffsynthese WÖHLER's, S. 1051)

gewonnen wird, schöne Prismen bildet, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in

---

[1] STENHOUSE, Ann. **45**, 371 (1843); **46**, 229 (1843). — ROCHLEDER, Ann. **73**, 57, 123 (1850). — STRECKER, Ann. **118**, 174 (1861). — MENSCHUTKIN, Ann. **178**, 201 (1875). — CALM, Ber. **12**, 625 (1879). — MALY u. HINTEREGGER, Monatsh. **2**, 87 (1881). — ANDREASCH, ebenda, 283.

[2] BAEYER, Ann. **117**, 178 (1861); **130**, 158 (1864). Ber. **8**, 612 (1875). — FRANCHIMONT u. KLOBBIE, Rec. trav. chim. **7**, 12, 236 (1888). — ANSCHÜTZ, Ann. **254**, 258 (1889).

[3] BAEYER, Ann. **130**, 160 (1864). — HEINTZ, Ann. **133**, 70 (1864). — RHEINECK, Ann. **134**, 222 (1865). — HERZOG, Ann. **136**, 278 (1865). — GRIESS, Ber. **2**, 106 (1869). — MENSCHUTKIN, Ann. **153**, 105 (1869). — WISLICENUS, Ann. **165**, 103 (1872). — BAUMANN u. HOPPE-SEYLER, Ber. **7**, 37 (1874).

Kohlensäure, Ammoniak und Glykokoll gespalten wird. Diesen Verbindungen analog sind:

Methylhydantoïn $CO\langle\begin{matrix}N(CH_3)-CH_2\\ \vert \\ NH-CO\end{matrix}$ und **Methylhydantoïnsäure**

$CO\langle\begin{matrix}N(CH_3)-CH_2\\ \vert \\ NH_2 \quad CO\cdot OH\end{matrix}$ — Substanzen[1], welche aus Kreatin bezw. Kreatinin (S. 1077) durch Kochen mit Baryt entstehen, und deren Constitution sich aus ihrer Synthese durch Vereinigung von Sarkosin (S. 831) mit Cyansäure ergiebt.

Thiohydantoïn[2] — synthetisch durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Thioharnstoff gewonnen — besitzt nicht eine der S. 1075 gegebenen Hydantoïnformel entsprechende Structur, muss vielmehr durch die Formel:

$$C\langle\begin{matrix}=NH\\ -S-CH_2\\ \vert \\ NH-CO\end{matrix}$$

ausgedrückt werden, da es auch durch Combination von Thioglykolsäure (S. 749) mit Cyanamid entsteht und umgekehrt beim Kochen mit Baryt Thioglykolsäure abspaltet. Diese Verbindung ist mithin, wie die S. 1064—1065 besprochenen alkylirten Thioharnstoffe, ein Derivat der Imidocarbaminthiolsäure und nicht im eigentlichen Sinne ein Thiohydantoïn. Das eigentliche Thiohydantoin[3]

$$CS\langle\begin{matrix}NH-CH_2\\ \vert \\ NH-CO\end{matrix} \quad \text{bezw.} \quad C\langle\begin{matrix}=N-CH_2\\ -SH \quad \vert \\ NH-CO\end{matrix} \quad \text{oder} \quad C\langle\begin{matrix}NH-CH_2\\ -SH \quad \vert \\ =N-CO\end{matrix}$$

ist nur in Gestalt von Alkylderivaten bekannt, die durch Einwirkung von Senfölen auf Amidosäuren erhalten werden können.

In derselben Beziehung, wie Hydantoïn und Hydantoïnsäure zum Harnstoff, stehen

Glykocyamidin[4] $C\langle\begin{matrix}NH-CH_2\\ NH \quad \vert \\ NH-CO\end{matrix}$ und **Glykocyamin**[4] $C\langle\begin{matrix}NH-CH_2\\ =NH \quad \vert \\ NH_2 \quad CO\cdot OH\end{matrix}$

zum Guanidin. Glykocyamin entsteht durch Vereinigung von Cyanamid mit Glykokoll, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; beim Er-

[1] Neubauer, Ann. **137**, 288 (1865). — Huppert, Ber. **6**, 1278 (1873). — Baumann u. Hoppe-Seyler, Ber. **7**, 35 (1874). — E. Salkowsky, Ber. **7**, 116 (1874). — Hill, Ber. **9**, 1090 (1876). — J. Traube, Ber. **15**, 2111 (1882). — E. Fischer, Ann. **215**, 287 (1882).

[2] Volhard, Ann. **166**, 383 (1873). — Maly, Ann. **168**, 133 (1873). Ber. **10**, 1849 (1877); **12**, 967 (1879). — Mulder, Ber. **8**, 1262 (1875). — Claus, Ber. **10**, 824 (1877). — Claesson, Ber. **10**, 1352 (1877). — Andreasch, Ber. **12**, 1385 (1879); **13**, 1421, 1423 (1880). Monatsh. **8**, 407 (1887). — C. Liebermann u. Lange, Ber. **13**, 1593 (1880). — Kramps, Ber. **13**, 788 (1880).

[3] Aschan, Ber. **17**, 420 (1884). — Marckwald, Neumark u. Stelzner, Ber. **24**, 3278 (1891).

[4] Strecker, Compt. rend. **52**, 1212 (1861). — Nencki u. Sieber, J. pr. [2] **17**, 477 (1878).

hitzen seines Chlorhydrats spaltet es Wasser ab und geht in Glykocyamidin über.

Die Methylderivate dieser beiden Verbindungen — **Kreatinin**[1]

$$C\begin{cases} \diagup N(CH_3)-CH_2 \\ =NH \qquad\quad | \\ \diagdown NH\text{———}CO \end{cases}$$

und **Kreatin**[1]

$$C\begin{cases} \diagup N(CH_3)-CH_2 \\ =NH \qquad\quad | \\ \diagdown NH_2 \qquad CO\cdot OH \end{cases}$$

— sind Substanzen von grosser physiologischer Bedeutung. Das Kreatin bildet einen ständigen Bestandtheil des Muskelsaftes der Säugethiere und kann daher zweckmässig aus Fleischextract gewonnen werden; auch findet es sich im Blute; die Muskeln enthalten etwa 0·3 $^0/_0$ Kreatin, die Gesammtmusculatur eines erwachsenen Mannes enthält somit eine sehr beträchtliche Kreatinmenge — etwa 90 g; über die Rolle, welche das Kreatin im Stoffwechsel spielt, sind die Ansichten noch nicht geklärt. Im Harn findet sich Kreatinin, aber nicht in bedeutender Menge; bei Fleischnahrung werden in 24 Stunden etwa 2 g Kreatinin durch den Harn abgeschieden. Synthetisch kann Kreatin durch Vereinigung von Cyanamid mit Sarkosin (vgl. S. 831) gewonnen werden:

$$C\begin{cases} \diagup\!\!\!/\!\!\!/ N \\ \diagdown NH_2 \end{cases} + \begin{matrix} NH(CH_3)-CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CO_2H \end{matrix} = C\begin{cases} \diagup N(CH_3)-CH_2 \\ =NH \qquad\quad | \\ \diagdown NH_2 \qquad CO_2H \end{cases};$$

durch diese Synthese wird seine Constitution ausser Zweifel gestellt. Kreatin krystallisirt aus Wasser in farblosen, wasserhaltigen Prismen von der Zusammensetzung $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$, verliert bei 100° das Krystallwasser, löst sich in 74·4 Th. Wasser von 18°, in 9410 Th. kaltem absolutem Alkohol; beim Kochen mit Baryt wird es in Methylhydantoïn (S. 1076) übergeführt. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren geht es durch Wasserabspaltung in Kreatinin über; letzteres krystallisirt aus wässeriger Lösung im Vacuum wasserfrei, löst sich schon in 11·5 Th. Wasser von 16° und geht in Berührung mit Alkalien wieder allmählich unter Wasseraufnahme in Kreatin über; es ist eine starke Base, bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze, mit Chlorzink eine charakteristische, zur Abscheidung geeignete, krystallinische Verbindung

---

[1] Chevreul, Berz. Jb. **13**, 382 (1834). — Pettenkofer, Ann. **52**, 97 (1844). — Heintz, Pogg. **62**, 602 (1844); **70**, 466 (1847); **74**, 125 (1848). — Liebig, Ann. **62**, 282, 324 (1847); **108**, 355 (1858). — Gregory, Ann. **64**, 100 (1847). — Schlossberger, Ann. **66**, 80 (1848). — Price, Ann. **76**, 362 (1850). — Dessaignes, Ann. **92**, 407 (1854); **97**, 332 (1856). Jb. **1857**, 543. — Staedeler, J. pr. **72**, 256 (1857). — Neubauer, Ann. **119**, 27 (1861); **120**, 257 (1861); **137**, 288 (1865). — Voit, Jb. **1867**, 791. — Strecker, Jb. **1868**, 686 Anm. — Volhard, Ztschr. Chem. **1869**, 318. — Mulder u. Mouthaan, Ztschr. Chem. **1869**, 341. — Maly, Ann. **159**, 279 (1871). — Weyl, Ber. **11**, 2175 (1878). — E. Salkowsky, Ztschr. f. physiol. Chem. **4**, 133 (1879); **9**, 127 (1884). — Worm-Müller, Jahresb. f. Thierchemie **1881**, 76. — Krukenberg, ebenda, 340. — Jaffé, Ztschr. f. physiol. Chem. **10**, 391 (1886). — Colasanti, Ber. **20c**, 511 (1887). — Johnsohn, Ber. **25c**, 285 (1892). — Bunge, Lehrb. d. physiol. u. pathol. Chem. (Leipzig, 1889), S. 138, 290, 314.

von der Zusammensetzung $(C_4H_7N_3O)_2ZnCl_2$; durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es neben Oxalsäure Methylguanidin (S. 1068).

Lysatin bezw. **Lysatinin**[1] ist eine Base $C_6H_{11}N_3O$ bezw. $C_6H_{13}N_3O_2$ genannt, welche durch Spaltung von Eiweisskörpern beim Kochen mit concentrirter Salzsäure und etwas Zinnchlorür entsteht und dem Kreatin bezw. Kreatinin ähnlich constituirt zu sein scheint.

Durch ihre Beziehungen zur Harnsäure sind ferner einige Ureïde, deren Molecüle den sechsgliedrigen Ring

$$C\left\langle\begin{matrix}N-C\\N-C\end{matrix}\right\rangle C$$

enthalten, von Interesse.

Barbitursäure[2] ist der Malonylharnstoff $CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\right\rangle CH_2$ genannt worden — eine Substanz, welche von BAEYER entdeckt ist, und deren Studium seiner Zeit wesentlich die Aufklärung der Ureïd-Gruppe gefördert hat; sie wurde zuerst aus Alloxan auf Umwegen gewonnen, später auch synthetisch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemisch von Malonsäure und Harnstoff dargestellt. Sie geht durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure in Nitrobarbitursäure (Dilitursäure), durch Einwirkung von salpetriger Säure in Isonitrosobarbitursäure (Violursäure) über; aus diesen beiden Verbindungen kann durch Reduction Amidobarbitursäure (Uramil) gewonnen werden; die Constitution dieser Barbitursäure-Derivate erhellt aus den Formeln:

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\right\rangle CH\cdot NO_2 \qquad CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\right\rangle C:N\cdot OH \qquad CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\right\rangle CH\cdot NH_2.$$

Dilitursäure — Violursäure — Uramil

Dialursäure[3] $CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\right\rangle CH(OH)$ (Tartronylharnstoff) entsteht durch Reduction von Alloxan und ist durch ihre leichte Oxydirbarkeit bemerkenswerth; in feuchtem Zustand oxydirt sie sich an der Luft rasch zu Alloxantin (vgl. S. 1081).

Alloxan[4] oder Mesoxalylharnstoff $CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\right\rangle C(OH)_2 + 3H_2O$

---

[1] DRECHSEL, J. pr. [2] **39**, 425 (1889). Ber. **23**, 3096 (1890).

[2] BAEYER, Ann. **127**, 200, 229 (1863); **130**, 129 (1864). — FINKH, Ann. **132**. 304 (1864). — GRIMAUX, Ber. **12**, 378 (1879). — CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. **14**, 1643 (1881); **15**, 2844 (1882). (Vgl. V. MEYER u. AD. MÜLLER, Ber. **16**, 610 [1883].) — BEHREND, Ann. **236**, 57 (1886). — MATIGNON, Ann. ch. [6] **28**, 289, 508 (1893).

[3] LIEBIG u. WÖHLER, Ann. **26**, 276 (1838). — GREGORY, J. pr. **32**, 277 (1844). — STRECKER, Ann. **113**, 49 (1858). — BAEYER, Ann. **127**, 12 (1863).

[4] WÖHLER u. LIEBIG, Ann. **26**, 256 (1838); **38**, 357 (1841). — GREGORY, J. pr. **32**, 280 (1844). — SCHLIEPER, Ann. **55**, 251 (1845). — DESSAIGNES, Jb. **1857**, 364. —

(vgl. Mesoxalsäure S. 981) — von BRUGNATELLI 1817 entdeckt, aber erst von WÖHLER und LIEBIG (vgl. S. 1073, 1085) eingehend charakterisirt — ist ein Abbauprodukt der Harnsäure, das für die Beurtheilung ihrer Constitution hervorragende Bedeutung besitzt; es entsteht durch Oxydation der Harnsäure; seine Constitution ergiebt sich aus der Spaltung in Harnstoff und Mesoxalsäure, welche es beim Kochen mit Basen erleidet. Es bildet farblose Krystalle und ist in Wasser leicht löslich; die Lösung giebt mit Eisenoxydulsalzen eine tief indigblaue Färbung, mit Basen die Salze der Alloxansäure. Alloxan wird durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu Kohlensäure und Parabansäure oxydirt und liefert durch Einwirkung von Hydroxylamin die Violursäure (vgl. S. 1078). — **Dimethylalloxan**[1] $CO\begin{matrix}\diagup N(CH_3)-CO \diagdown \\ \diagdown N(CH_3)-CO \diagup\end{matrix}C(OH)_2 + H_2O$ entsteht bei der Zersetzung des Caffeïns mit Salzsäure und Kaliumchlorat und liefert durch Oxydation mit Chromsäure das Cholesterophan (S. 1075).

Uracilderivate[2]. Als Uracil bezeichnet BEHREND eine Substanz von der Constitution:

$$CO\begin{matrix}\diagup NH-CH \diagdown\!\!\diagdown \\ \diagdown NH-CO \diagup\end{matrix}CH,$$

welche als Ureïd der β-Oxyakrylsäure (Formylessigsäure, vgl. S. 949—950) aufgefasst werden kann. Das Uracil selbst ist einstweilen noch nicht bekannt, wohl aber sind zahlreiche Derivate desselben durch synthetische Processe gewonnen worden, die ihren Ausgangspunkt von der Reaction zwischen Harnstoff und Acetessigester nehmen. Da man unter Benutzung dieser Uracilderivate als Zwischenstufen schliesslich zu einer vollständigen Synthese der Harnsäure gelangt ist, so beansprucht diese Gruppe von Ureïden ein besonderes Interesse.

Durch Condensation von Harnstoff mit Acetessigester erhält man zunächst den Uramidocrotonsäureester (vgl. S. 836):

$$CO\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CO\cdot CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix} = CO\begin{matrix}\diagup NH-C(OH)-CH_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \diagdown NH_2 \quad CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix}$$

$$= CO\begin{matrix}\diagup NH-C-CH_3 \\ \qquad\; \vdots \\ \qquad\; CH \\ \qquad\; | \\ \diagdown NH_2 \quad CO_2\cdot C_2H_5\end{matrix} + H_2O,$$

HLASIWETZ, Ann. **103**, 210 (1857). — WUTH, Ann. **108**, 41 (1858). — STRECKER, Ann. **113**, 47 (1858). — LIEBIG, Ann. **121**, 81 (1862); **147**, 366 (1868). — FINCK, Ann. **132**, 303 (1864). — HARDY, Ann. ch. [4] **2**, 372 (1864). — MULDER, Ber. **6**, 1014 (1873). — MAGNIER DE LA SOURCE, Jb. **1874**, 844. — MATIGNON, Ann. ch. [6] **28**, 299, 523 (1893).

[1] MALY u. ANDREASCH, Monatsh. **3**, 92 (1882). — E. FISCHER, Ann. **215**, 259 (1882).

[2] R. BEHREND, Ann. **229**, 1 (1885); **231**, 248 (1885); **236**, 57 (1886); **240**, 1 (1887); **245**, 213 (1888); **253**, 65 (1889). — KÖHLER, Ann. **236**, 32 (1886). — BEHREND

welcher durch Verseifung mit Aetznatron ein Natriumsalz liefert, aus dem nun durch Säuren **Methyluracil** abgeschieden wird:

$$CO\begin{array}{l}\diagup NH-C-CH_3\\ \diagdown NH_2 \quad \ \ CO\cdot ONa\end{array}\!\!\begin{array}{l}\\ \searrow CH\end{array} - NaOH = CO\begin{array}{l}\diagup NH-C-CH_3\\ \diagdown NH-CO\end{array}\!\!\begin{array}{l}\\ \searrow CH.\end{array}$$

Methyluracil bildet Nädelchen, zersetzt sich bei 270—280° unter Bräunung und ohne Schmelzung und ist in kaltem Wasser wenig löslich. Behandelt man es mit concentrirter Salpetersäure, so liefert es, indem die Salpetersäure sowohl nitrirend wie oxydirend wirkt, die **Nitrouracilcarbonsäure**

$$CO\begin{array}{l}\diagup NH-C-CO_2H\\ \diagdown NH-CO\end{array}\!\!\begin{array}{l}\\ \searrow C\cdot NO_2,\end{array}$$

welche beim Kochen in wässriger Lösung Kohlensäure abspaltet und in **Nitrouracil:**

$$CO\begin{array}{l}\diagup NH-CH\diagdown\\ \diagdown NH-CO\diagup\end{array}\!\!C\cdot NO_2$$

übergeht. Nitrouracil bildet goldgelbe Nadeln, ist in Wasser schwer löslich und verpufft beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Dass in diesen Nitroverbindungen die Nitrogruppe am Kohlenstoff haftet und nicht etwa einen Imidwasserstoff vertreten hat, folgt aus dem Verhalten der Alkylderivate, die aus dem Nitrouracil gewonnen werden können; Nitrouracil liefert nämlich Salze und durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Jodalkylen monoalkylirte Nitrouracile; letztere können in analoger Weise nochmals alkylirt werden; während nun aus den Monalkylderivaten durch Spaltung mit Barythydrat Alkylamin und Ammoniak gebildet wird, entsteht aus den Dialkylderivaten lediglich Alkylamin; daraus ist ersichtlich, dass das Nitrouracil noch zwei vertretbare, an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome enthält. — Nitrouracil liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure neben Amidouracil unter Eliminirung eines Stickstoffatoms eine Verbindung $C_4H_4N_2O_3$ — **Oxyuracil** oder **Isobarbitursäure** —, welche dieser Bildungsweise zufolge als

Ureïd der *α-β*-Dioxyakrylsäure $$CO\begin{array}{l}\diagup NH-CH\\ \diagdown NH-CO\end{array}\!\!\begin{array}{l}\\ \searrow C-OH\end{array}$$ oder

Ureïd der Oxybrenztraubensäure $$CO\begin{array}{l}\diagup NH-CH_2\\ \diagdown NH-CO\end{array}\!\!\begin{array}{l}\\ \rangle CO\end{array}$$

aufzufassen ist; da die Isobarbitursäure nicht mit Hydroxylamin reagirt, wohl aber mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat liefert, so ist die

u. Roosen, Ber. **21**, 999 (1888). Ann. **251**, 235 (1888). — Hagen, Ann. **244**, 1 (1888). — Behrend u. Ernert, Ann. **258**, 347 (1890). — Ernert, ebenda, 360.

erste Formel wahrscheinlicher. Durch Oxydation mit Bromwasser wird Isobarbitursäure in Dioxyuracil oder **Isodialursäure:**

```
    NH—C(OH)                       NH—CH(OH)
   /       \\                     /         \
CO          C(OH)    bezw.    CO            CO
   \       /                     \         /
    NH—CO                          NH—CO
```

übergeführt. Isodialursäure bildet lange derbe Prismen, ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt mit 2 Molecülen Wasser, von denen eines bei 100°, das zweite erst bei 140—150° entweicht, ist gegen oxydirende Agentien ziemlich beständig (vgl. die Unbeständigkeit der Dialursäure S. 1078) und liefert durch Condensation mit Harnstoff die Harnsäure (vgl. S. 1084).

B. Diureïde und entsprechende Guanidinderivate. Harnsäuregruppe.

Die Diureïde kann man in zwei Unterabtheilungen sondern. Die eine Abtheilung umfasst solche Diureïde, in deren Molecülen zwei einfache Monureïdreste mit einander verbunden sind; als zweite Unterabtheilung mögen solche Diureïde zusammengefasst werden, in deren Molecülen ein Harnstoffrest direct mit einem Monureïdrest verbunden ist. Der Unterschied wird durch Anführung je eines Formelbeispiels aus jeder Abtheilung:

```
                      I                                    II
    NH—CO                  CO—NH                 NH—CH
   /     \                /     \               /    ‖
CO        C(OH)——C(OH)          CO          CO       C—NH
   \     /                \     /               \    |    \
    NH—CO                  CO—NH                 NH—C===N——CO
```

deutlich werden. Während bei den Verbindungen der ersten Abtheilung der Zerfall eines Diureïdmolecüls in zwei Monureïdmolecüle möglich ist, enthalten die Diureïde der zweiten Abtheilung zwei Harnstoffreste durch ein gemeinschaftliches Kohlenstoffgerüst derart verankert, dass der Zerfall in zwei einfache Ureïdmolecüle nicht möglich erscheint.

Die Verbindungen der ersten Abtheilung sind künstlich theils aus einfachen Ureïden, theils aus Verbindungen der Harnsäuregruppe erhalten worden. Nur Einige brauchen hier genannt zu werden.

Alloxantin[1], $C_8H_6N_4O_8 + 2H_2O$, entsteht bei der Oxydation von Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure; aus Alloxan entsteht es durch gelinde Reduction und geht umgekehrt durch Oxydation wieder in Alloxan über, während es durch weitere Reduction Dialursäure liefert; auch entsteht es sehr leicht durch Vereinigung von Alloxan mit Dialursäure. Seine Constitution ist wahrscheinlich durch die Formel:

---

[1] Liebig u. Wöhler, Ann. **26**, 262, 309 (1838); **38**, 357 (1841). — Schlieper, Ann. **55**, 259 (1845). — Gregory, J. pr. **32**, 276 (1844). Ann. **87**, 126 (1853). — Hlasiwetz, Ann. **103**, 216 (1857). — Strecker, Ann. **113**, 51 (1858). — Liebig, Ann. **147**, 367 (1868). — Grimaux, Compt. rend. **87**, 752 (1878). — Matignon, Bull. [3] **9**, 169 (1893). Ann. ch. [6] **28**, 326 (1893).

$$CO\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\rangle C(OH)-C(OH)\langle\begin{matrix}CO-NH\\CO-NH\end{matrix}\rangle CO + 2H_2O$$

auszudrücken, und es stände mithin zum Alloxan in der Beziehung, wie ein Pinakon zu dem entsprechenden Keton. Es bildet farblose Krystalle, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, reichlicher in heissem Wasser, giebt in Lösung mit Barytwasser einen veilchenblauen Niederschlag, welcher durch Kochen weiss wird und wieder verschwindet, und röthet sich an ammoniakhaltiger Luft; durch Einwirkung von Salmiaklösung wird es in Alloxan und Uramil gespalten. — Ein **Tetramethylderivat** des Alloxantins ist die sogenannte **Amalinsäure**[1] $C_{12}H_{14}N_4O_8$, welche in analoger Weise, wie Alloxantin aus Harnsäure, so aus Caffeïn durch Oxydation entsteht. ferner aus Dimethylalloxan (S. 1079) durch Reduction mit Schwefelwasserstoff gebildet wird und durch Oxydation wieder in Dimethylalloxan übergeführt werden kann; sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser und verhält sich dem Alloxantin sehr ähnlich.

In naher Beziehung zum Alloxantin steht das **Murexid**[2] $C_8H_4N_5O_6 \cdot NH_4 + H_2O$ — eine Substanz, welche durch ihre prächtige Färbung ausgezeichnet ist, und deren Entstehung aus den Körpern der Harnsäuregruppe bei vielen Reactionen beobachtet wird. Murexid ist das Ammoniumsalz einer im freien Zustand nicht beständigen Säure — der **Purpursäure**, für welche die Structurformel:

$$CO\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\rangle C\overset{NH}{\frown}C\langle\begin{matrix}CO-NH\\CO-NH\end{matrix}\rangle CO$$

sehr plausibel erscheint. Es bildet sich besonders glatt durch Oxydation von Uramil mit Quecksilberoxyd, und entsteht ferner durch Einwirkung von Uramil auf Alloxan bei Gegenwart von Ammoniak, daher auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Alloxantin (vgl. oben die Spaltung des Alloxantins in Uramil und Alloxan): es beruht auf dieser Bildung die **Murexidreaction der Harnsäure**: verdampft man Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure, so erhält man einen Rückstand, der sich mit Ammoniak infolge von Murexidbildung purpurroth färbt. Murexid bildet kleine Krystalle, welche wie die Flügeldecken der Goldkäfer metallisch grünes Licht reflectiren; zerrieben stellt es ein rothes Pulver dar, das unter dem Polirstahl glänzend metallisch grün wird; in Wasser löst es sich mit tief purpurrother Farbe; die Lösung wird durch Kalilauge tiefblau gefärbt. Murexid wurde früher als Farbstoff[3] verwendet. Durch doppelte Umsetzungen kann man aus dem Murexid andere Salze der Purpursäure gewinnen. Dagegen ist die freie Purpursäure nicht isolirbar, zerfällt vielmehr sofort in Uramil und Alloxan.

In die zweite Abtheilung der Diureïde (vgl. S. 1081) gehört eine Reihe von wichtigen Naturstoffen — neben den Pflanzenbasen Theïn und Theobromin Substanzen, welche für die chemischen Processe des Thierkörpers von Bedeutung sind, wie Harnsäure, Guanin, Xanthin. Diese

[1] Rochleder, Ann. **71**, 1 (1849). — Maly u. Andreasch, Monatsh. **3**, 103 (1882). — E. Fischer, Ann. **215**, 258 (1882). — E. Fischer u. Reese, Ann. **221**, 339 (1883). — Brunn, Ber. **21**, 513 (1888).

[2] Liebig u. Wöhler, Ann. **26**, 254, 267, 319 (1838). — Fritzsche, Ann. **32**, 316 (1839). — Gregory, Ann. **33**, 334 (1840). — Beilstein, Ann. **107**, 176 (1858). — Matignon, Ann. ch. [6] **28**, 345 (1893).

[3] Vgl. Caro's Vortrag über die Entwickelung der Theerfarben-Industrie, Ber. **25c**, 1025—1026 (1892).

Diureïde, welche man unter der Bezeichnung „Harnsäuregruppe" zusammenzufassen pflegt, beanspruchen daher hervorragendes Interesse.

Allantoïn[1] $C_4H_6N_4O_3$ ist vermuthlich als Diureïd der Glyoxylsäure:

```
      NH—CH—NH
CO<       |      >CO
      NH—CO  NH2
```

aufzufassen. Es ist von VAUQUELIN 1790 entdeckt, findet sich in der Allantoisflüssigkeit der Kühe, im Kälberharn und nach Eingabe von Harnsäure im Hundeharn; auch im Pflanzenkörper wird es gebildet und ist z. B. in jungen Platanentrieben constatirt worden. Künstlich entsteht es durch Oxydation der Harnsäure, synthetisch durch Erhitzen von Harnstoff mit Glyoxylsäure oder Mesoxalsäure. Es bildet farblose Krystalle von asbestartigem Glanz, bleibt beim Erhitzen bis gegen 200° anscheinend unverändert, löst sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht auf. Durch Reduction geht es in Hydantoïn über; bei der Spaltung mit Alkalien liefert es Ammoniak und Kohlensäure als Zersetzungsprodukte des zunächst abgespaltenen Harnstoffs, Oxalsäure und Essigsäure als Zersetzungsprodukte der Glyoxylsäure (vgl. S. 949).

Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$ — 1776 von SCHEELE entdeckt — ist als Diureïd einer Trioxyakrylsäure [$C(OH)_2:C(OH)\cdot CO_2H$] aufzufassen:

```
     NH—CO
    /    |
CO<      C—NH
    \    ||     >CO
     NH—C—NH
```

(Begründung vgl. S. 1085—1086).

Die Harnsäure[2] tritt im Harne des Menschen regelmässig, aber nur in geringer Menge auf; von dem Säugethierorganismus wird nur ein sehr geringer Procentsatz des zur Ausscheidung gelangenden Stickstoffs in Form von Harnsäure, der weitaus grösste Theil dagegen als Harnstoff (S. 1051) — also als Produkt einer in Bezug auf den Kohlenstoff vollständigen Verbrennung — abgesondert. Umgekehrt wird von den

[1] LIEBIG u. WÖHLER, Ann. **26**, 245 (1838). — SCHLIEPER, Ann. **67**, 214 (1848). — WÖHLER, Ann. **70**, 229 (1849); **88**, 100 (1853). — LIMPRICHT, Ann. **88**, 94 (1853). — FRERICHS u. STAEDELER, Jb. **1854**, 714. — NEUBAUER, Ann. **99**, 217 (1856). — GORUP, Ann. **110**, 94 (1859). — MEISSNER u. JOLLY, Ztschr. Chem. **1865**, 231. — RHEINECK, Ann. **134**, 219 (1865). — WHEELER, Ztschr. Chem. **1866**, 746. — GIBBS, Ann. Suppl. **7**, 322 (1869). — MULDER, Ann. **159**, 349 (1871). — CLAUS, Ber. **7**, 227 (1874). — E. SALKOWSKI, Ber. **9**, 719 (1876); **11**, 500 (1878). — GRIMAUX, Ann. ch. [5] **11**, 389 (1877). — E. SCHULZE u. BARBIERI, J. pr. [2] **25**, 145 (1881). — MICHAEL, Ber. **16**, 2506 (1883). — E. SCHULZE u. BOSSHARD, Ztschr. f. physiol. Chem. **9**, 420 (1885). — BEHREND u. ROOSEN, Ann. **251**, 255 (1888).

[2] Ueber Vorkommen und Bildung der Harnsäure vgl.: GARROD, Jb. **1849**, 529. — CLOËTTA, Ann. **99**, 289 (1856). — SCHIFF, Ann. **111**, 368 (1859). — H. MEYER u. JAFFÉ, Ber. **10**, 1930 (1877). — E. SALKOWSKI, Ber. **11**, 501 (1878). — MITTELBACH, Ztschr. f. physiol. Chem. **12**, 463 (1888). — BUNGE, Lehrb. d. physiol. u. pathol. Chem. (Leipzig 1889), S. 292 ff.

Vögeln, Reptilien und vielen Wirbellosen die Hauptmasse des Stickstoffs (bei Gänsen z. B. 68—70 %) als Harnsäure — mithin als Produkt einer unvollständigen Verbrennung — ausgeschieden. Bei gewissen pathologischen Zuständen des menschlichen Organismus (Gicht) setzt sich die Harnsäure innerhalb des Körpers — in den Gelenken, unter der Haut, in der Blase (Blasensteine) etc. — in Form schwer löslicher saurer Salze ab.

Zur Darstellung[1] der Harnsäure benutzt man zweckmässig Schlangenexcremente oder Guano als Ausgangmaterial.

Die Lösung des oft und lange vergeblich angestrebten Problems, Harnsäure synthetisch[2] zu gewinnen, ist zuerst HORBACZEWSKI gelungen; er erhielt Harnsäure durch Erhitzen von Glykokoll mit Harnstoff — eine Reaction, welche jedenfalls verschiedene Zwischenstadien durchläuft, nur beim Arbeiten mit kleinen Mengen gelingt und auch dann nur geringe Ausbeuten liefert; auch durch Erhitzen von Cyanessigsäure (S. 654) mit Harnstoff gewinnt man unter anderen Produkten kleine Mengen von Harnsäure; etwas bessere Ausbeute an Harnsäure erhält man durch Zusammenschmelzen von Trichlormilchsäureamid (S. 755) mit Harnstoff — eine auf Grund der S. 1083 angeführten Constitutionsformel auch leicht verständliche Reaction:

$$CO\langle{NH_2 \atop NH_2} + \begin{matrix} CO\cdot NH_2 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CCl_3 \end{matrix} + {NH_2 \atop NH_2}\rangle CO = CO\langle{NH-CO \atop NH-C-NH}\begin{matrix} \\ C-NH \\ \| \\ \end{matrix}\rangle CO + H_2O + NH_4Cl + 2HCl.$$

Besonders glatt aber verläuft die Harnsäuresynthese von BEHREND und ROOSEN durch Condensation von Isodialursäure (S. 1081) mit Harnstoff in Gegenwart von Schwefelsäure:

$$CO\langle{NH-CO \atop NH-C(OH)}\begin{matrix} | \\ C(OH) \\ | \end{matrix} + {NH_2 \atop NH_2}\rangle CO = CO\langle{NH-CO \atop NH-C-NH}\begin{matrix} | \\ C-NH \\ \| \end{matrix}\rangle CO + 2H_2O.$$

Harnsäure bildet farblose, glänzende Krystallschuppen und ist in Wasser äusserst schwer löslich[3]; bei 18·5° erfordert sie etwa 10000 Th. Wasser zur Lösung; in kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unzersetzt und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Ueber die Murexidreaction der Harnsäure vgl. S. 1082. Sie liefert zwei Reihen von Salzen[4]. Das neutrale Natriumsalz $C_5H_2N_4O_3Na_2 + H_2O$ löst sich in

[1] ARPPE, Ann. **87**, 237 (1853). — GOESSMANN, Ann. **99**, 374 (1856). — GIBBS, Ztschr. Chem. **1869**, 729. Ann. Suppl. **7**, 324 (1869).

[2] HORBACZEWSKI, Ber. **15**, 2678 (1882). Monatsh. **6**, 356 (1885); **8**, 201, 584 (1887). — BEHREND u. ROOSEN, Ber. **21**, 999 (1888). Ann. **251**, 235 (1888). — FORMÁNEK, Ber. **24**, 3419 (1891).

[3] BENSCH, Ann. **54**, 191 (1854). — BLAREZ u. DENIGÈS, Compt. rend. **104**, 1847 (1887). — BEHREND u. ROOSEN, Ann. **251**, 235 (1888).

[4] BENSCH, Ann. **54**, 189 (1845). — ALLAN u. BENSCH, Ann. **65**, 181 (1848).

62 Th. Wasser; das saure Natriumsalz $C_5H_3N_4O_3Na + {}^1/_2 H_2O$ entsteht durch Kochen von Harnsäure mit Soda, bildet ein krystallinisches Pulver, löst sich in 1100—1200 Th. Wasser von 15°, in 123—125 Th. siedenden Wassers.

Zur Ermittelung der Harnsäureconstitution hat es vieler mühevoller Arbeiten bedurft. Wöhler und Liebig[1] haben zuerst in einer Untersuchung, welche zu den bedeutungsvollsten Thaten dieses Forscherpaars zählt, den Abbau der Harnsäure durch Oxydation in grundlegender Weise experimentell klar gelegt; die Charakteristik der Abbauprodukte wurde dann durch Arbeiten Baeyer's[2], welche sich jener Untersuchung ebenbürtig anreihen, so weit vervollständigt, dass Baeyer wohlbegründete Constitutionsformeln für die einfachen cyclischen Ureïde aufstellen konnte. Auf Grund des so gewonnenen Materials wurden Speculationen über die Structur der Harnsäure selbst angestellt. Die S. 1083 angeführte, heute allgemein angenommene Formel ist von Medicus[3] zuerst aufgestellt worden; sie erhielt ihre experimentelle Begründung durch Emil Fischer's[4] Untersuchung der Methylderivate der Harnsäure und durch die Harnsäuresynthese von Behrend und Roosen (vgl. S. 1084).

Harnsäure kann durch Oxydation je nach den Bedingungen in Allontoïn oder Alloxan übergeführt werden. Die Bildung des Allantoïns zeigt, dass die Harnsäure ein Diureïd ist; aus der Alloxanbildung ergiebt sich, dass ihr Molecül den cyclischen Complex:

```
   /N—C
  /    |
 C     C
  \    |
   \N—C
```

enthält. Denkt man sich an denselben noch einen Harnstoffrest antretend, so würde man ein Molecül mit 5 C-Atomen und 4 N-Atomen — entsprechend der empirischen Harnsäureformel $C_5H_4N_4O_3$ — erhalten. Nun hat E. Fischer nachgewiesen, dass die Harnsäure vier Imidgruppen enthält; denn man kann sie in eine Tetramethylharnsäure überführen, welche bei der Spaltung den Stickstoff lediglich in Form von Methylamin ohne Bildung von Ammoniak austreten lässt. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse und der empirischen Zusammensetzung der Harnsäure kann man die folgenden zwei Harnsäureformeln als möglich ableiten:

```
   /NH—C——NH\              /NH—CO
  /    |     \            /    |
CO     |>CO   CO        CO     C—NH\
  \    |     /            \    ||    >CO
   \NH—C——NH/              \NH—C—NH/
```

E. Fischer hat ferner nachgewiesen, dass aus der Harnsäure je nach

---

[1] Ann. **26**, 241 (1838).
[2] Ann. **127**, 1, 199 (1863); **130**, 129 (1864).
[3] Ann. **175**, 236 (1875). [4] Ber. **17**, 328, 1776 (1884).

den Bedingungen durch directe Methylirung zwei isomere **Monomethylderivate** entstehen, von denen das eine bei der Oxydation **Methylalloxan** und Harnstoff, das andere Alloxan und Methylharnstoff liefert. Mithin können die Imidgruppen der Harnsäure nicht alle gleichwerthig sein: die erste Formel wird dadurch ausgeschlossen; es bleibt die zweite Formel als Constitutionsausdruck der Harnsäure übrig; mit ihrer Hülfe werden alle Umwandlungen der Harnsäure leicht verständlich.

Ueber die durch Einwirkung von Chlorphosphor auf Methylharnsäure entstehenden „Purinverbindungen", welche sich von dem „Purinkern":

```
   /N—CH
  /   |
CH    C— N\
  \   |    >CH
   \N—C—NH/
```

ableiten lassen, vgl. E. FISCHER's Arbeiten[1].

Xanthinkörper. Der Harnsäure (Diureïd der Trioxyakrylsäure) sehr ähnlich constituirt ist das Xanthin, das als Diureïd der Dioxyakrylsäure [CH(OH):C(OH)·CO_2H] aufzufassen ist:

```
   /NH—CH
  /    ||
CO     C—NH\
  \    |    >CO ;
   \NH—C----N/
```

an das Xanthin schliessen sich als Methylderivate die natürlichen Stoffe Theobromin und Caffeïn an, die künstlich aus dem Xanthin durch Einführung von Methylgruppen gewonnen werden können:

```
   /N(CH3)—CH                      /N(CH3)—CH
  /        |                      /        |
CO         C—N(CH3)\            CO         C—N(CH3)\
  \        |        >CO           \        |        >CO
   \NH—————C  ==  N/               \N(CH3)—C  ==  N/
```

Dimethylxanthin: Theobromin — Trimethylxanthin: Caffeïn.

Die hier gegebenen Structurformeln sind das Ergebniss einer eingehenden Untersuchung E. FISCHER's über die Umwandlungen des Caffeïns; bezüglich der Einzelheiten dieser Untersuchung muss auf die Originalarbeit[2] verwiesen werden; aus der Structurformel des Caffeïns folgt rückwärts die Structur seines Stammkörpers — des Xanthins.

Xanthin[3] $C_5H_4N_4O_2$ findet sich in allen Geweben unseres Körpers, in kleiner Menge neben anderen Xanthinkörpern im Harn, entsteht bei

[1] Ber. **17**, 328, 1776 (1884).

[2] Ann. **215**, 253 (1882).

[3] LIEBIG u. WÖHLER, Ann. **26**, 340 (1838). — STRECKER, Ann. **108**, 141 (1858); **118**, 166 (1861). — SCHERER, Ann. **112**, 257 (1859). — ALMÈN, Jb. **1862**, 534. — DÜRR, Ann. **134**, 45 (1864). — SALOMON, Jb. **1881**, 1012. — KOSSEL, Ztschr. f. physiol. Chem. **4**, 290 (1880); **6**, 422 (1882); **7**, 20 (1882). — E. FISCHER, Ann. **215**, 309, 319 (1882). — E. SCHMIDT, Ann. **217**, 308 (1883). — GAUTIER, Bull. **42**, 141 (1884). — BAGINSKY, Ztschr. f. physiol. Chem. **8**, 395 (1884). — E. SCHULZE u. BOSSHARD, Ztschr. f. physiol. Chem. **9**, 437 (1885). — v. BRÜCKE, Monatsh. **7**, 617 (1886).

der Spaltung der Nucleïne (vgl. Bd. II) — Substanzen, welche einen wesentlichen Bestandtheil der Zellkerne ausmachen — durch Säuren, tritt in seltenen Fällen in Form von Harnsteinen auf und findet sich auch in Pflanzentheilen (z. B. im Thee, in Malzkeimlingen). Man benutzt zur Darstellung zweckmässig seine Bildung aus Guanin durch Einwirkung von salpetriger Säure. Synthetisch entsteht es nach GAUTIER neben Methylxanthin beim Erhitzen von Blausäure mit Wasser und Essigsäure in geschlossenen Röhren — eine höchst auffallende und theoretisch kaum verständliche Reaction. Es stellt ein farbloses Pulver dar, ist in Wasser sehr schwer löslich, löst sich leicht in Kalilauge und wird durch Säuren aus der alkalischen Lösung gefällt, besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften. Sein Bleisalz liefert durch Umsetzung mit Jodmethyl Theobromin. Durch Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat liefert Xanthin neben Harnstoff Alloxan.

Theobromin[1] $C_7H_8N_4O_2$ (Dimethylxanthin) ist in den Cacaobohnen enthalten und wird zweckmässig aus der käuflichen entölten Cacaomasse dargestellt; die gebräuchlichen Cacaoarten enthalten 1—2% Theobromin; die künstliche Bildung des Theobromins aus Xanthin ist eben bei der Besprechung des Xanthins erwähnt. Theobromin stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, sublimirt unzersetzt bei etwa 290°, ohne vorher zu schmelzen, löst sich bei 17° in 1600 Th., bei 100° in 148·5 Th. Wasser. Es verbindet sich mit stärkeren Säuren zu Salzen, welche meist gut krystallisiren, sauer reagiren und von Wasser theilweise oder vollständig zersetzt werden. Andererseits liefert es auch mit Basen salzartige Verbindungen; das Natriumsalz bildet, mit salicylsaurem Natrium gemischt (bezw. verbunden), das neuerdings viel gebrauchte Arzneimittel „Diuretin“[2]; das Silbersalz $C_7H_7N_4O_2Ag + 1^1/_2H_2O$ liefert durch Umsetzung mit Jodmethyl das Caffeïn. Theobromin wird durch Salzsäure und Kaliumchlorat zu Monomethylalloxan und Monomethylharnstoff oxydirt, woraus sich ergiebt, dass seine beiden Methylgruppen auf die beiden Harnstoffreste vertheilt sind (vgl. S. 1086 die Structurformel).

Theophyllin[3] $C_7H_8N_4O_2$ — eine dem Theobromin isomere Base, welche in geringer Menge im Theeextract enthalten ist, mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirt, bei 110° wasserfrei wird, bei 264° schmilzt und in Wasser viel leichter löslich als Theobromin ist, — ist sicher gleichfalls als Dimethylxanthin aufzufassen, da durch Einwirkung von Jodmethyl auf sein Silbersalz Caffeïn (Trimethylxanthin) erhalten

[1] WOSKRESENSKY, Ann. **41**, 125 (1842). — GLASSON, Ann. **61**, 340 (1847). — ROCHLEDER, Ann. **79**, 124 (1851). — KELLER, Ann. **92**, 73 (1854). — MITSCHERLICH, Jb. **1859**, 593. — TROJANOWSKY, Jb. **1877**, 1206. — TREUMANN, Jb. **1878**, 872. — DRAGENDORFF, Ber. **11**, 1689 (1878). — MALY u. HINTEREGGER, Jb. **1880**, 909. — E. FISCHER, Ann. **215**, 303, 311, 319 (1882). — MALY u. ANDREASCH, Monatsh. **3**, 107 (1882). — E. SCHMIDT, Ann. **217**, 281 (1883). — E. SCHMIDT u. PRESSLER, Ann. **217**, 287 (1883).

[2] Vgl. Pharmaceut. Centralhalle **30**, 736 (1889); **31**, 311 (1890).

[3] KOSSEL, Ber. **21**, 2164 (1888). Ztschr. f. physiol. Chem. **13**, 298 (1889).

wird. Es liefert bei der Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat Dimethylalloxan, woraus sich die Structurformel:

$$\begin{array}{lll} & N(CH_3)-CH & \\ CO\langle & \quad\;\; C-NH\rangle & CO \\ & N(CH_3)-C{=}{=}N & \end{array}$$

ergiebt.

Es ist leicht ersichtlich, dass aus der Structurformel des Xanthins sich die Existenzmöglichkeit noch eines dritten Dimethylxanthins:

$$\begin{array}{lll} & NH-\!\!-CH & \\ CO\langle & \quad\;\; C-N(CH_3)\rangle & CO \\ & N(CH_3)-C{=}{=}N & \end{array}$$

ergiebt; vielleicht liegt dasselbe in dem **Paraxanthin**[1] $C_7H_8N_4O_2$ vor, welches in kleiner Menge im Harn vorkommt, farblose glasglänzende Krystalle bildet und gegen 284° schmilzt; einstweilen ist indess noch nicht der Nachweis erbracht, dass das Paraxanthin ein Derivat des Xanthins ist.

Caffeïn[2] oder **Theïn** $C_8H_{10}N_4O_2$ (Methyltheobromin, Trimethylxanthin) findet sich in fast allen Theilen des Kaffeebaumes, ferner im Thee, in den Blättern von Ilex paraguayensis (Paraguay-Thee), in den Kolanüssen etc. Die Kaffeebohnen enthalten etwa 1 % Caffein; besonders reich an Caffeïn ist die Guaranapaste — ein brasilianisches Heilmittel, das aus den Früchten der Paullinia sorbilis bereitet wird; sie enthält etwa 5 % Caffeïn; kleine Mengen Caffeïn sind auch im Cacao enthalten. Zur Darstellung benutzt man in der Regel Theestaub als Ausgangsmaterial. Dass Caffeïn künstlich durch Methylirung von Theobromin und Theophyllin gewonnen werden kann, ist schon S. 1087 erwähnt. — Caffeïn krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in seideglänzenden Nadeln, verliert das Krystallwasser theilweise an der Luft, vollständig bei 100°, schmilzt bei 234·5°; es ist in Wasser viel leichter löslich als Theobromin. 100 Th.

---

[1] Salomon, Ber. **16**, 195 (1883); **18**, 3406 (1885). Jahresber. f. Thierchem. **1887**, 49. — Thudichum, vgl. Ztschr. f. physiol. Chem. **11**, 415 (1887). — Kossel, Ztschr. f. physiol. Chem. **13**, 302 (1889).

[2] Pelletier, Garot, Berz. Jb. **7**, 269 (1828). — Pfaff, Berz. Jb. **12**, 261 (1830). — Jobst, Ann. **25**, 63 (1838). — Mulder, Ann. **28**, 319 (1838). — Berthemot u. Dechastelus, Ann. **36**, 90 (1840). — Stenhouse, Ann. **45**, 366 (1843); **46**, 227 (1843); **89**, 244 (1854); **102**, 124 (1857). — Rochleder, Ann. **71**, 1 (1849). — Strecker, Ann. **118**, 170 (1861). — Allfield, Jb. **1865**, 632. — Grosschopf, Jb. **1866**, 470. — Strauch, Jb. **1867**, 808. — Aubert, Jb. **1872**, 805. — Cazeneuve u. Caillol, Bull. **27**, 199 (1877). — Commaille, Ber. **8**, 1590 (1875). — Maly u. Hinteregger, Jb. **1880**, 908. Monatsh. **3**, 85 (1882). — E. Fischer, Ann. **215**, 253 (1882). — Heckel u. Schlagdenhauffen, Compt. rend. **94**, 802 (1882). — E. Schmidt, Ann. **217**, 270, 306 (1883). Arch. f. Pharm. **231**, 1 (1892). — Maly u. Andreasch, Monatsh. **3**, 92 (1882); **4**, 369 (1883). — E. Fischer u. Reese, Ann. **221**, 336 (1883). — Ostermeyer, Ber. **18**, 2299 (1885). — E. Schmidt u. Schilling, Ann. **228**, 141 (1885). — Wernecke, Ber. **21c**, 405 (1888). — Kossel, Ztschr. f. physiol. Chem. **13**, 305 (1889). — Leipen, Monatsh. **10**, 184 (1889). — Magnanini, Ber. **25c**, 45 (1892). — Dunstan u. Shepheard, Journ. Soc. **63**, 195 (1893).

Wasser lösen bei 16° 1·35 Th., bei 65° 45·5 Th. Caffeïn; es bildet mit Säuren wohl charakterisirte Salze, wie $C_8H_{10}N_4O_2.HNO_3$, die durch viel Wasser zerlegt werden. Caffeïn findet als Arzneimittel Verwendung, wirkt aber in grösseren Dosen giftig. — Die von E. Fischer abgeleitete Structurformel des Caffeïns (vgl. S. 1086) erklärt seine Umwandlungen in befriedigender Weise. Da von den vier Stickstoffatomen drei methylirt sind, ist es leicht verständlich, dass bei der Spaltung des Caffeïns — z. B. durch Salzsäure — der Stickstoff theils in Form von Methylamin, theils als Ammoniak austritt. Bei vorsichtiger Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat zerfällt Caffeïn in Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff. Unter anderen Oxydationsbedingungen liefert es Cholesterophan (S. 1075) oder Amalinsäure (S. 1082). — Uebergänge, welche der Bildung von Parabansäure bezw. Alloxantin aus Harnsäure analog sind. Von den zehn Wasserstoffatomen des Caffeïnmolecüls nimmt eines — dasjenige, welches sich in der die beiden Harnstoffreste verbindenden Mittelgruppe befindet — eine Sonderstellung ein; dasselbe kann leicht durch Chlor oder Brom zersetzt werden; in dem so entstehenden Bromcaffeïn kann das Bromatom gegen Hydroxyl ausgewechselt werden; so gelangt man zum Hydroxycaffeïn:

```
      ,N(CH3)—C—OH
     /         ||
CO<            C—N(CH3)\
     \         |         >CO ,
      `N(CH3)—C    N—/
```

in dem nun das Vorhandensein einer doppelten Kohlenstoffbindung sich deutlich zu erkennen giebt, da es mit der grössten Leichtigkeit Brom addirt und letzteres bei der Behandlung mit Alkohol gegen zwei Aethoxylgruppen austauscht.

Guanin[1] $C_5H_5N_5O$ ist ein Xanthin, welches statt eines Harnstoffrestes einen Guanidinrest enthält, und entspricht daher einer von den beiden Structurformeln:

```
     ,NH—CH                       ,NH—CH
    /    ||                      /    ||
C:NH     C—NH\         oder   CO      C—NH\
    \    |     >CO               \    |     >C:NH ;
     `NH—C==N/                    `NH—C——N/
```

es ergiebt sich dies aus dem Umstand, dass Guanin durch salpetrige

[1] Unger, Ann. **59**, 58 (1846). — Gomp u. Will, Ann. **69**, 117 (1849). — Neubauer u. Kerner, Ann. **101**, 318 (1857). — Strecker, Ann. **108**, 141 (1858); **118**, 151 (1860). — Scherer, Ann. **112**, 257 (1859). — Barreswill, Ann. **122**, 128 (1862). — Virchow, Jb. **1866**, 721. — Ewald u. Krukenberg, Jahresb. f. Thierch. **1882**, 336. — Drechsel, J. pr. [2] **24**, 44 (1881). — Kossel, Ztschr. f. physiol. Chem. **6**, 431 (1882); **7**, 15 (1882); **8**, 404 (1884). — E. Fischer, Ann. **215**, 319 (1882). — E. Fischer u. Reese, Ann. **221**, 341 (1883). — Baginsky, Ztschr. f. physiol. Chem. **8**, 396 (1884). — E. Schulze u. Bosshard, Ztschr. f. physiol. Chem. **9**, 441 (1885). — v. Brücke, Monatsh. **7**, 617 (1886). — Wulff, Ztschr. f. physiol. Chem. **17**, 468 (1892).

Säure in Xanthin übergeführt wird. Guanin tritt in den thierischen Geweben sehr häufig auf, entsteht bei der Spaltung der Nucleïne, findet sich im Guano, aus welchem es zweckmässig gewonnen werden kann, auch in der Haut vieler Amphibien und Reptilien, sowie der Fische: namentlich die Fischschuppen enthalten krystallisirten Guaninkalk, welcher ihren eigenthümlichen Glanz bedingt und als „Perlenessenz" zum Auskleiden der Glasperlen benutzt wird. Guanin kann aus ammoniakalischer Lösung krystallisirt erhalten werden, ist in Wasser unlöslich, verbindet sich mit Basen und mit Säuren, liefert bei der Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat Guanidin und Parabansäure und wird durch Erhitzen mit Salzsäure in Ammoniak, Kohlensäure, Ameisensäure und Glykokoll gespalten.

Xanthin und Guanin werden sehr häufig zusammen bei der Untersuchung von natürlichen Produkten gefunden; als ihre Begleiter treten ferner oft zwei Basen von noch unermittelter Structur — Hypoxanthin und Adenin — auf, die zu einander in analoger Beziehung wie Xanthin und Guanin stehen; die eine derselben — Adenin — geht nämlich durch Einwirkung von salpetriger Säure in die andere — Hypoxanthin — über; Adenin enthält mithin höchstwahrscheinlich an einer Stelle des Molecüls, die im Hypoxanthin durch einen Harnstoffrest eingenommen ist, einen Guanidinrest.

Hypoxanthin[1] $C_5H_4N_4O$ (Sarkin) entsteht durch Spaltung der Nucleïne neben Xanthin, Guanin, Adenin, kann aus Fleischextract oder aus Presshefe gewonnen werden, bildet mikroskopische Krystalle, ist in kochendem Wasser mässig löslich und verbindet sich sowohl mit Säuren wie mit Basen.

Adenin $C_5H_5N_5$ ist schon S. 1008—1009 als Polymeres der Blausäure beschrieben worden.

---

[1] Scherer, Ann. **73**, 328 (1850); **112**, 257 (1859). — Strecker, Ann. **108**, 129 (1858). — Schützenberger, Compt. rend., **78**, 495, 698 (1874). — Weidel, Ann. **158**, 362 (1871). — Salomon, Ztschr. f. physiol. Chem. **2**, 65 (1878); **11**, 410 (1887). Jb. **1881**, 1012. — Chittenden, Jahresb. f. Thierchem. **1879**, 61. — Kossel, Ztschr. f. physiol. Chem. **4**, 290 (1880); **5**, 152, 267 (1881); **6**, 422 (1882); **7**, 20 (1882); **16**, 3 (1892). — Baginsky, Ztschr. f. physiol. Chem. **8**, 395 (1884). — E. Schulze u. Bosshard, Ztschr. f. physiol. Chem. **9**, 437 (1885). — v. Mach, Jahresb. f. Thierchem. **1887**, 72. — Bruhns, Ber. **23**, 225 (1890).

Anhang.

Die neueren Vorschläge zur Reform der chemischen Nomenclatur.

Zur Zeit der letzten Pariser Weltausstellung (1889) wurde durch einen internationalen Congress für Chemie eine aus Forschern aller Länder bestehende Commission mit der Aufgabe betraut, Vorschläge für eine Reform der chemischen Nomenclatur auszuarbeiten. Die Resultate dieser vorbereitenden Arbeit, welche zwei Jahre in Anspruch nahm, sind jüngst — im April 1892 — einem nach Genf einberufenen internationalen Congress zur Prüfung vorgelegt; dieser Congress sollte gewissermassen ein Gesetzbuch für die Benennung organischer Verbindungen schaffen und hat seine Aufgabe theilweise gelöst. In Bezug auf eine Reihe wichtiger Fragen sind definitive Beschlüsse gefasst, während freilich viele Punkte noch ihrer Erledigung durch spätere, dem gleichen Zweck gewidmete Versammlungen harren.

In dem vorliegenden ersten Bande unseres Lehrbuchs sind die Namen der organischen Verbindungen noch nach den Principien gebildet, wie sie sich im Laufe der Entwickelung unserer Wissenschaft durch die Vorschläge, welche von den einzelnen Autoren in der fortlaufenden Litteratur gemacht wurden, nach und nach aneinandergereiht haben. Dem Leser werden vielleicht kaum Nachtheile dieser allmählich ausgebildeten Nomenclatur aufgefallen sein; es gelingt im Allgemeinen — wenigstens in der Fettreihe —, auf Grund jener Prinzipien Namen zu bilden, welche die Constitution der zu bezeichnenden Verbindung deutlich und unzweideutig ausdrücken.

Bei Anwendung jener Principien ist es indessen in der Regel möglich, für eine und dieselbe Verbindung verschiedene Namen zu bilden; es kann z. B. der Körper von der Constitution:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$$

als „Acetylaceton“ oder als „Diacetylmethan“ oder auch als „Acetylacetonyl“ bezeichnet werden. Diese Vielfältigkeit der möglichen Namen hat für die Schilderung der organischen Verbindungen grosse Vortheile; je nach den Beziehungen, welche man gerade hervorheben will, kann man den einen oder anderen Namen als besonders geeignet zur Erläuterung auswählen. Aber andererseits wird dadurch das Auffinden

der einzelnen Verbindungen in den alphabetischen Registern ausserordentlich erschwert. Es ist nicht möglich, dass jede Verbindung in den Registern unter allen Namen aufgeführt wird, welche ihr beigelegt werden können; vielmehr wird in der Regel nur ein Name gewählt sein, welcher dem Autor gerade als nahe liegend erscheint; in dieser Beziehung aber können die Ansichten sehr verschieden sein, und Derjenige, der eine Verbindung von bestimmter Constitution sucht, wird vielleicht gerade auf den ihr vom Autor beigelegten Namen nicht verfallen. Der Nutzen eines alphabetischen Registers wird dadurch zum Theil illusorisch. Man muss mit dem System eines Lehr- oder Handbuchs sehr genau vertraut sein, um rasch das Gesuchte darin zu finden; das Sammeln der Litteratur aus den Zeitschriften aber wird durch diesen Uebelstand in vielen Fällen schlechterdings eine Unmöglichkeit.

In dieser Beziehung also liegt ein unverkennbares Bedürfniss zur Reform der chemischen Nomenclatur vor.

Der Genfer Congress hat seinen Reformbeschlüssen diesen Gesichtspunkt zu Grunde gelegt, indem er die Resolution fasste:

> „Neben den üblichen Bezeichnungsweisen soll für jede organische Verbindung ein officieller Name festgesetzt werden, welcher es erlaubt, sie unter einer einzigen Rubrik in den Registern und Wörterbüchern aufzufinden.“

Von den speciellen Beschlüssen sollen im Folgenden die wichtigeren, soweit sie die Verbindungen der Fettreihe betreffen, mitgetheilt werden. In dem vorliegende Bande konnten sie nur gelegentlich (vgl. z. B. Kapitel 32) angewendet werden; von ihrer systematischen Anwendung musste einstweilen leider abgesehen werden. Für den Theil (S. 1—576), der bereits vor dem Genfer Congress erschien, ist dies selbstverständlich. Aber auch in dem Theile (S. 577 bis Schluss), bei dessen Druck die Genfer Beschlüsse schon vorlagen, schien ihre Anwendung nicht angebracht; denn diese Beschlüsse sind einstweilen noch unvollständig; es ist bisher nur die Nomenclatur der Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate von einfachem Verbindungstypus (Alkohole, Säuren, Aldehyde etc.) geregelt. Die Frage, wie die officiellen Namen für die zahlreichen Verbindungen von gemischtem Typus (Oxysäuren, Aldehydsäuren, Ketoaldehyde etc.) zu bilden sind, ist vertagt.

I. Kohlenwasserstoffe.

Für die **Grenzkohlenwasserstoffe** wird die Endung „an“ beibehalten; ebenso werden für die ersten vier normal constituirten Glieder die gebräuchlichen Namen Methan, Aethan, Propan, Butan, für die höheren normal constituirten Glieder die aus den griechischen Zahlworten gebildeten Namen wie Pentan, Hexan etc. beibehalten.

Aber abweichend von dem zur Zeit herrschenden Gebrauch sollen diese Namen lediglich für die normalen Glieder reservirt bleiben;

die Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten werden fortan als Substitutionsprodukte der normal constituirten Kohlenwasserstoffe betrachtet; man bezieht ihren Namen auf die längste normale Kette, die man in ihrer Formel auffinden kann, indem man die Bezeichnung der Seitenketten zufügt. Z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_3 \quad \text{Methylpropan,}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \quad \text{Dimethylpropan.}$$

Für den Fall, dass die Seitenketten selbst weiter verzweigt sind, hat der Congress die folgende Regel aufgestellt:

„Wenn ein Kohlenwasserstoffradical in eine Seitenkette eingeführt wird, so wendet man anstatt der Präfixe »Methyl-«, »Aethyl-« etc., welche für die Fälle des directen Eintritts in die Hauptkette reservirt bleiben, die Präfixe »Metho-«, »Aetho-« etc. an.“ Z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \quad \text{Methoäthylheptan.}$$

Von grösster Wichtigkeit ist nun die Bezeichnung der Stellen, an welchen die Substitution erfolgt. Der Congress hat diese Frage durch eine Reihe sehr glücklicher Beschlüsse in einfacher Weise gelöst; er hat dabei die heute für aliphatische Verbindungen vorherrschende Unterscheidung der Stellungsisomeren durch griechische Buchstaben verworfen und die für cyclische Verbindungen schon länger gebräuchliche Numerirung der einzelnen Kohlenstoffatome durch Zahlen allgemein adoptirt. Die Beschlüsse lauten wie folgt:

„Die Stellung der Seitenketten wird durch Ziffern bestimmt, die angeben, an welchem Kohlenstoffatom der Hauptkette die Seitenketten haften. Die Numerirung beginnt an dem Ende der Hauptkette, das einer Seitenkette am nächsten steht. Sind die beiden äussersten Seitenketten symmetrisch gestellt, so bestimmt die einfachere unter ihnen die Wahl.“

$$\begin{matrix} \overset{(1)}{CH_3} \cdot \overset{(2)}{CH_2} \\ CH_3 \end{matrix} \rangle \overset{(3)}{CH} \cdot \overset{(4)}{CH_2} \cdot \overset{(5)}{CH_2} \cdot \overset{(6)}{CH_3} \quad \text{Methyl-3-hexan,}$$

$$\begin{matrix} \overset{(1)}{CH_3} \cdot \overset{(2)}{CH_2} \\ CH_3 \end{matrix} \rangle \overset{(3)}{CH} \cdot \overset{(4)}{CH} \langle \begin{matrix} \overset{(5)}{CH_2} \cdot \overset{(6)}{CH_3} \\ CH_2 \cdot CH_3 \end{matrix} \quad \text{Methyl-3-äthyl-4-hexan.}$$

„Die Kohlenstoffatome einer Seitenkette werden durch die gleiche Zahl bezeichnet wie das Kohlenstoffatom der Hauptkette, an welches die Seitenkette angefügt ist. Sie erhalten einen Index, welcher

ihre Stellung innerhalb der Seitenkette bestimmt, wobei man von der Verzweigungsstelle ausgeht."

$$\begin{array}{l} \overset{(1)}{CH_3} \\ \end{array}\!\!\!\!\searrow \overset{(2)}{C}H_2\cdot\overset{(3)}{C}H_2\cdot\overset{(4)}{C}H\cdot\overset{(5)}{C}H_2\cdot\overset{(6)}{C}H_2\cdot\overset{(7)}{C}H_3 \quad CH_3 \, (2^1) \quad (4^1)\,CH_2 \quad (4^2)\,CH_3$$

„Sind zwei Seitenketten an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden, so wird die einfachere zuerst ausgesprochen, und ihre Indices werden accentuirt."

Diese Numerirung der Kohlenwasserstoffe wird nun für alle Substitutionsprodukte beibehalten. Z. B.:

$CH_2Cl\cdot CH_2Cl$ 1.2-Dichloräthan,

$CH_3\cdot CHCl_2$ 1.1-Dichloräthan,

$(CH_3)_2 > CCl\cdot CH_2\cdot CH_3$ 2-Methyl-2-Chlorbutan.

Für die **ungesättigten Kohlenwasserstoffe** mit offenen Ketten hat der Congress die Vorschläge v. BAEYER's, welche bereits S. 436 und 458 mitgetheilt wurden, bezüglich der Endungen „en" nnd „in" („dien", „enin", „diin" etc.) angenommen. Sie werden numerirt, wie die entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe. Wo infolge des Fehlens einer unsymmetrisch gestellten Seitenkette der Anfangspunkt der Numerirung zweifelhaft ist, erhält das endständige Kohlenstoffatom, welches der Bindung von höchster Ordnung am nächsten steht, die Ziffer 1:

$\overset{(1)}{CH_3}, CH_3 > \overset{(2)}{C}H_2\cdot\overset{(3)}{C}H_2\cdot\overset{(4)}{C}H:\overset{(5)}{C}H_2$ Methyl-2-penten,

$\overset{(1)}{C}H:\overset{(2)}{C}\cdot\overset{(3)}{C}H_2\cdot\overset{(4)}{C}H:\overset{(5)}{C}H_2$ Pentenin.

Wo es nöthig ist, wird der Ort der mehrfachen Bindung durch die Nummer des ersten an der mehrfachen Bindung betheiligten Kohlenstoffatoms bezeichnet:

$CH_2:CH\cdot CH_2\cdot CH_3$ Buten 1,

$CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_3$ Buten 2.

Die in diesen Abschnitt fallenden Beschlüsse des Congresses sind so einfach anzuwenden, so präcis und unzweideutig, dass sie gewiss allseitig als ein bedeutender Fortschritt in der Regelung unserer Nomenclatur begrüsst werden. Sie erfüllen ihren eigentlichen Zweck — die Wahl einer bestimmten Bezeichnung der einzelnen Verbindungen für Registerzwecke — durchaus; aber sie werden voraussichtlich eine weit

ausgebreitetere Anwendung finden und auch für die gesprochene Nomenclatur allmählich die älteren Benennungsprincipien verdrängen.

II. Einfache Verbindungstypen.

Die **Alkohole** erhalten den Namen ihres Stammkohlenwasserstoffs, gefolgt von der Endung „-ol“; bei mehrwerthigen Alkoholen wird zwischen den Namen des Stammkohlenwasserstoffs und die Endung -ol ein Zahlwort -di, tri, tetra etc. eingeschaltet (vgl. S. 602):

$CH_3 \cdot OH$ Methanol,
$CH_2(OH) \cdot CH_2(OH)$ Aethandiol 1.2,
$CH_2 : CH \cdot CH_2(OH)$ Propenol 3.

Die **Mercaptane** werden durch die Endung „-thiol“ bezeichnet, z. B.:

$CH_3 \cdot CH_2(SH)$ Aethan-thiol.

Bezüglich der **Aether, Sulfide, Disulfide** und **Sulfone** sind bisher nur provisorische Beschlüsse gefasst.

Die **Aldehyde** werden durch die Endung „-al“ (Thioaldehyde durch die Endung „-thial“) charakterisirt, welche dem Namen ihres Stammkohlenwasserstoffs angehängt wird:

CH_2O Methanal,
$CH_3 \cdot CHS$ Aethan-thial.

Die Nomenclatur der **Ketone** (Endung „-on“) ist schon S. 847—848 auseinandergesetzt und auf den folgenden Seiten durchgeführt.

Die Beschlüsse über die Nomenclatur der **Carbonsäuren** geben Gelegenheit zu mancherlei Bedenken. Während bei den Carbonsäuren cyclischer Stammsubstanzen in Bezug auf die Namengebung diejenige Verbindung als Stammkörper betrachtet wird, welche an Stelle der Carboxylgruppe ein Wasserstoffatom enthält (z. B. $C_5H_4N \cdot CO_2H$ Pyridincarbonsäure von C_5H_5N Pyridin), hat der Congress für die aliphatischen Säuren in anderem Sinne entschieden: ihre Namen werden abgeleitet von dem Namen des Kohlenwasserstoffs, der gleich viel Kohlenstoffatome, also an Stelle der Carboxylgruppe die Methylgruppe enthält. Es ist ferner im Gegensatz zu den übrigen Beschlüssen hier eine Endung („oïque“) gewählt, welche nur im Französischen verwendbar ist:

$CH_3 \cdot CO_2H$ Acide éthanoïque.

Es liegt keine officielle Aeusserung darüber vor, wie man in anderen Sprachen verfahren soll. Im Deutschen wird man zweckmässig — dem Vorgang Beilstein's[1] folgend — einfach die Endung „Säure“ an den Namen des correspondirenden Kohlenwasserstoffs hängen[2]:

---

[1] Handbuch d. org. Chem. 3. Aufl., S. 388 (Hamburg u. Leipzig, 1892).

[2] Bezüglich der Numerirung des Kohlenstoffskeletts in Carbonsäuren ist die folgende Resolution gefasst:

$H \cdot CO_2H$ Methansäure,

$CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ Butan-di-säure.

Lactone erhalten die Endung „olid“:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\; | \\ \quad\;\; O \text{———} CO \end{array} \quad \text{Pentanolid 1.4.}$$

Die gebräuchliche Nomenclatur der **Amine, Imine, Phosphine, Arsine** etc. wird beibehalten.

Desgleichen werden die üblichen Klassennamen **„Oxime“, „Amide“, „Imide“, „Amidoxime“, „Amidine“, „Nitrile“** als Endungen auch in der officiellen Nomenclatur verwendet, aber nicht wie bisher an den Namen des entsprechenden Aldehyds, Ketons oder der Säure, sondern an den Namen des entsprechenden Kohlenwasserstoffs gehängt:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(:N \cdot OH)$ Butanoxim 1,

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ Butanoxim 2,

$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$ Aethanamid,

$NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ Butandiamid,

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CO \diagdown \\ | \qquad\qquad\; \rangle NH \\ CH_2 \cdot CO \diagup \end{array} \quad \text{Butanimid,}$$

$$CH_3 \cdot C \begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{array} \quad \text{Aethanamidin,}$$

$CH_3 \cdot CN$ Aethannitril.

„Bei den einbasischen Säuren, deren Kohlenstoffskelett einer normalen oder symmetrischen Kette entspricht, trägt der Carboxylkohlenstoff die Nummer 1. In allen übrigen Fällen behält man die Numerirung des entsprechenden Kohlenwasserstoffs bei.“

Bei Anwendung dieses Beschlusses kommt man unter Umständen mit dem Princip, den Namen des Stammkohlenwasserstoffs auf die längste normale Kette zu beziehen, in Widerspruch. Die Säure:

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3 \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

z. B. müsste im Sinne dieses Beschlusses doch wohl den Namen:

Aethyl-2-butansäure 1

erhalten, während ihr bei Anwendung jenes allgemeinen Princips die Bezeichnung

Methyl-3-pentansäure 3[1]

zukäme. Es dürfte zweckmässig sein, in obiger Resolution zwischen „entspricht“ und „trägt“ den Relativsatz:

„und deren Carboxylgruppe ein Glied der Hauptkette bildet“

einzuschalten.

III. Radicale.

Den einwerthigen Kohlenwasserstoffradicalen giebt der Congress entsprechend dem jetzigen Gebrauch allgemein die Endung „yl“; diese Endung wird bei den von gesättigten Kohlenwasserstoffen abgeleiteten Radicalen an Stelle der Endung „an“ gesetzt; bei ungesättigten Radicalen wird sie dem vollständigen Namen des entsprechenden Kohlenwasserstoffs zugefügt:

$CH_3 \cdot CH_2$— Aethyl,

$CH_2 : CH$— Aethenyl,

$CH \vdots C$— Aethinyl.

Die Radicale, welche sich von Alkoholen oder Aldehyden ableiten und noch alkoholische bezw. aldehydische Function zeigen, werden benannt, indem man dem Namen des entsprechenden Kohlenwasserstoffradicals die Endung „-ol“ bezw. „-al“ zufügt:

—$CH_2 \cdot CH_2(OH)$ Aethylol,

—$CH_2 \cdot CHO$ Aethylal.

Den Radicalen, welche sich von Säuren durch Entfernung eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms ableiten, giebt der Congress wieder die nicht in's Deutsche übertragbare Endung „oïque“:

—$CH_2 \cdot CO_2H$ Éthyloïque.

Die eigentlichen Säureradicale (Acylreste, vgl. S. 304) erhalten die Endung „oyl“, die an den Namen des entsprechenden Kohlenwasserstoffs gehängt wird:

$CH_3 \cdot CO$— Aethanoyl.

Endlich beschliesst der Congress:

> „Wenn zwei Radicale an das gleiche Atom gebunden sind, wird das complicirtere zuerst ausgesprochen“ (Pentylmethylamin).

Dieser Beschluss erscheint auffällig, da gerade umgekehrt bei der Nomenclatur der Kohlenwasserstoffe (vgl. S. 1093—1094) die einfachere Seitenkette den Anfangspunkt der Numerirung bestimmt, und von zwei Seitenketten, die an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, die einfachere zuerst ausgesprochen werden soll. Es wäre wünschenswerth, dass diese einander entgegenstehenden Bestimmungen bei der Revision der Beschlüsse noch in Einklang gebracht würden.

Register.

Die Seitenzahlen, welche durch ein Sternchen * hervorgehoben sind, geben an, wo die einzelnen Substanzen in Tabellen angeführt sind; sie sind also namentlich dann nachzuschlagen, wenn es sich um die Aufsuchung der physikalischen Constanten handelt.

Druckfehler und Berichtigungen.

Seite 44. Statt $1\cdot003665\,t$ in der unten stehenden Formel lies: $0\cdot003665\,t$.
„ 45. Zeile 20 von oben (Siedepkt. d. Phosphorpentasulfids) statt 530^0 lies: 520^0.
„ 50. Zeile 17 von unten statt „werden“ lies: worden.
„ 65. Zeile 10 von oben statt $C_2H_5\cdot O\cdot ClO_4$ lies: $C_2H_5\cdot O\cdot ClO_3$.
„ 69. Zeile 10 von unten statt $C_2H_5\cdot CO_5H$ lies: $C_2H_5\cdot CO_2H$.
„ 73. Zeile 3 von oben statt $-C\begin{array}{l}/O\\ \backslash H\end{array}$ lies: $-C\begin{array}{l}/\!\!/O\\ \backslash H\end{array}$.
„ 124. In der 2. Gleichung von oben statt $Zn(OH_2)$ lies: $Zn(OH)_2$.
„ 127. Zeile 3 von unten statt „cencentrirte“ lies: concentrirte.
„ 138. Im Literaturcitat Nr. 3 füge hinzu: Ber. **21**, 2256.
„ 146. Zeile 11 von unten statt $\begin{array}{l}CH_2\\ \vert\\ CHJ\\ \vert\\ CH_2\\ \vert\\ CH_3\end{array}$ lies: $\begin{array}{l}CH_3\\ \vert\\ CHJ\\ \vert\\ CH_2\\ \vert\\ CH_3\end{array}$.
„ 168. In der vorletzten Zeile der Citate ist vor „Maskelyne“ die Nummer „[8]“ zu ergänzen.
„ 169. Bei den Citaten sind die Nummern „6“ und „7“ durch 1 und 2 zu ersetzen.
„ 182. Zeile 5 von oben statt „Jodwasserstoffen“ lies: Jodwasserstoff.
„ 182. Zeile 9 von unten lies statt „$CH_2\cdot CH_2$ . . .“ beide Male: $CH_3\cdot CH_2$ . . .
„ 222. Zeile 8 von oben statt „SH“ lies: OH.
„ 223. In der 1. Gleichung von oben statt $SO(O\cdot C_2H_5)$ lies: $SO(O\cdot C_2H_5)_2$.
„ 223. In den Citaten statt „Govan“ lies: Gowan.
„ 225. Zeile 2 von oben statt „SH“ lies: OH.
„ 244. Zeile 8 von unten statt „Septadecylamin“ lies: Heptadecylamin.
„ 253. Zeile 2 von oben statt NC lies: NO_2.
„ 258. Zeile 17 von oben statt $C_4H_8H_4O_2$ lies: $C_4H_8N_4O_2$.
„ 286. Zeile 3 von unten statt $PCl_2(CH_5)_2$ lies: $PCl_2\cdot C_2H_5$.
„ 301. Zeile 5 von oben statt „Isomerien“ lies: Isomeriefälle.
„ 313. Zeile 11 von unten statt $C_3H_6O_3$ lies: $C_3H_6O_2$.
„ 315. In der 1. Gleichung von unten statt $KH\cdot CO_3$ lies: $KHCO_3$.
„ 317. Zeile 18 von oben statt „Schwefelwasserstrom“ lies: Schwefelwasserstoffstrom.
„ 319. Zeile 20 von unten statt „Eissigsäure“ lies: Essigsäure.
„ 322. Zeile 9 von unten statt „Grünspahn“ lies: Grünspan.
„ 329. Die Valeriansäureformel Nr. 3 ändere um in: $\begin{array}{l}CH_3-CH_2\\ \quad\;\; CH_3\end{array}\!\!>CH-CO_2H$.
„ 336. In der Seitenüberschrift statt „Myvistinsäure“ lies: Myristinsäure.
„ 346. Zeile 1 von oben statt $H\cdot C\begin{array}{l}/NH_2\\ \backslash NH_2\end{array}$ lies: $H\cdot C\begin{array}{l}/\!\!/NH\\ \backslash NH_2\end{array}$.

